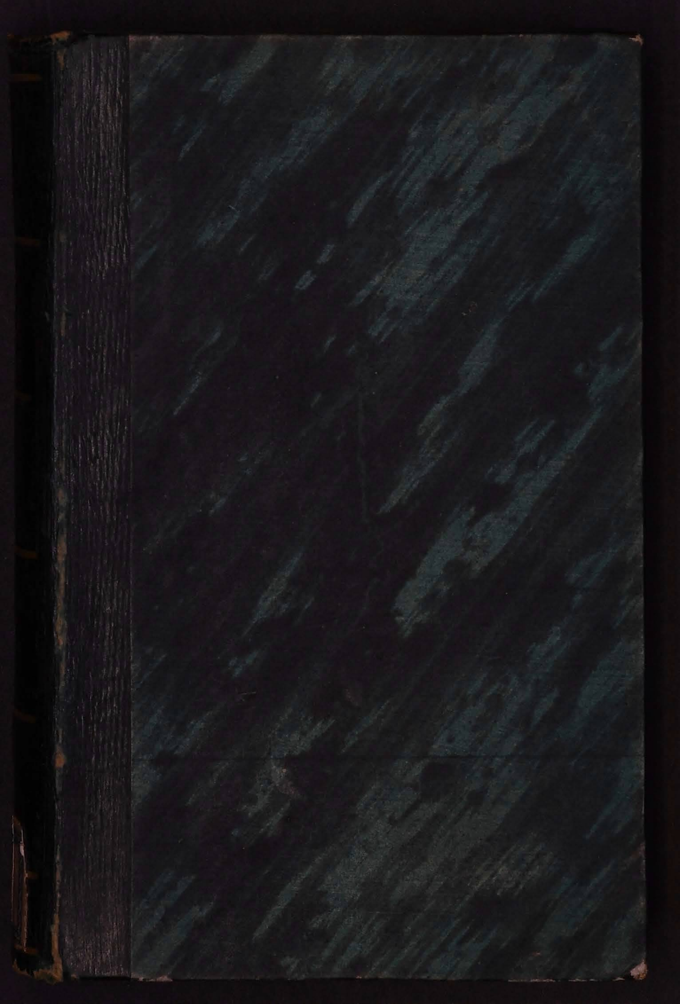


ENCYCLOPÉDIE-RORET

COULEURS D'ANILINE

D'ACIDE PHÉNIQUE

ET DE NAPHTALINE

TOME SECOND

EN VENTE A LA MÊME LIBRAIRIE :

Manuel de l'Eclairage et du Chauffage au Gaz, ou Traité élémentaire et pratique destiné aux Ingénieurs, aux Directeurs et aux Contre-Maîtres d'usines à gaz, mis à la portée de tout le monde, suivi d'un *Memento de l'Ingénieur-Gazier,* par M. D. Magnier. 2 vol. accompagnés de 15 planches gravées sur acier. . . . . 6 fr.

Le Memento se vend séparément en une brochure in-18. . . . . 75 c.

Manuel de la Fabrication des Huiles minérales et leur emploi à l'Eclairage et au Chauffage, par M. D. Magnier, ingénieur. 1 vol. accompagné de planches. 3 fr. 50

Manuel du Teinturier, ou Art de teindre la Laine, la Soie, le Coton, le Fil, etc., par MM. Riffault, Vergnaud, J. de Fontenelle et Thillaye, revu par M. F. Malepeyre. 1 gros vol. accompagné de planches. . . . . . 3 fr. 50

Manuel du Teinturier (Supplément), contenant les Formules pour teindre le Coton et la Laine, d'après les méthodes parisienne, rouennaise, alsacienne et allemande, par M. L. Ulrich. 1 volume. . . . . 1 fr. 75

Manuel du Fabricant d'Etoffes imprimées et de Papiers peints, par MM. Seb. Lenormand et Vergnaud. 1 vol. accompagné de planches. . . . . 3 fr.

Manuel du Fabricant d'Indiennes, renfermant l'impression des laines, des châles et des soies, par MM. Thillaye et Vergnaud. 1 vol. accompagné de pl. . . 3 fr. 50

Manuel du Fabricant de Produits chimiques, formant un Traité de Chimie appliquée aux arts, à l'industrie et à la médecine, et comprenant la description de tous les procédés et de tous les appareils en usage dans les laboratoires de Chimie industrielle, par M. G.-E. Lormé. 4 gros volumes et un Atlas de 16 pl. in-8 jésus. 18 fr.

Manuel de Chimie analytique, contenant des notions sur les manipulations chimiques, les éléments d'analyse inorganique qualitative et quantitative, et des principes de chimie organique, par MM. Will, F. Woehler, J. Liebig et F. Malepeyre. 2 volumes accompagnés de planches et de tableaux. . . . . 5 fr.

MANUELS-RORET

NOUVEAU MANUEL COMPLET

THÉORIQUE ET PRATIQUE

DE LA FABRICATION ET DE L'EMPLOI

DES

COULEURS D'ANILINE

D'ACIDE PHÉNIQUE, DE NAPHTALINE

ET DES HOMOLOGUES DE CES SUBSTANCES

COMPRENANT

L'étude des Houilles, la distillation des Goudrons, la préparation industrielle et les caractères des

Benzines, Nitrobenzines et Anilines du commerce

et de leurs homologues;

la Préparation de l'Acide phénique, de la Naphtaline et de leurs dérivés nitrés et basiques;

PAR

Théodore CHATEAU

CHIMISTE

Ex-préparateur au Muséum d'Histoire naturelle (1857-1861); — Lauréat de la Chambre de commerce d'Avignon (1860); — de la Société industrielle de Mulhouse (1861 et 1862); — Membre correspondant de la Société libre d'Emulation de la Seine-Inférieure (1864); — de la Société d'Agriculture, Arts et Belles-Lettres d'Indre-et-Loire (1866), etc.

TOME SECOND.

PARIS

LIBRAIRIE ENCYCLOPÉDIQUE DE RORET

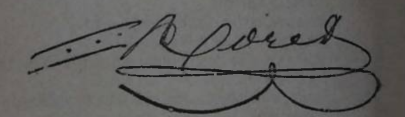
RUE HAUTEFEUILLE, 12.

1868

AVIS.

Le mérite des ouvrages de l'**Encyclopédie-Roret** leur a valu les honneurs de la traduction, de l'imitation et de la contrefaçon. Pour distinguer ce volume, il porte la signature de l'Editeur, qui se réserve le droit de le faire traduire dans toutes les langues, et de poursuivre, en vertu des lois, décrets et traités internationaux, toutes contrefaçons et toutes traductions faites au mépris de ses droits.

Le dépôt légal de cet ouvrage a été fait dans le cours du mois de décembre 1867, et toutes les formalités prescrites par les traités ont été remplies dans les divers Etats avec lesquels la France a conclu des conventions littéraires.



NOUVEAU MANUEL COMPLET

DE LA

FABRICATION ET DE L'EMPLOI

DES

COULEURS D'ANILINE

CHAPITRE III.

Jaunes et orangés d'aniline.

Syn. : JAUNE D'ANILINE.
AZOTILÉINE (M Luthringer).
ZINALINE (M. Max. Vogel).
OXALATE D'AMIDODIPHÉNYLIMIDE (de MM. Martius et Griess).
DIAZOAMIDOBENZOL (de MM. Simpson, Maule et Nicholson).
PHOSPHINE (Mêmes auteurs).
CHRYSANILINE (M. Hofmann).
JAUNE PHOSPHORINE (Dr. J. J. Pohl).
MÉNILINE (MM. Girard et Badin — 1862).

FABRICATION ET APPLICATION A LA TEINTURE DE LA PYROXANTHINE ET DE L'ACIDE SULFO-PYROXANTHIQUE.

(Brevet du 5 mai 1860. — N° 44,922).

Procédé de M. BATTALIER.

« La *pyroxanthine* se prépare avec du brai du commerce que l'on distille dans une cornue ou un autre appareil distillatoire. Cette distillation se fait en plaçant cette matière dans une cornue qu'on remplit aux deux tiers en-

viron et qu'on porte ensuite à une haute température. Il distille une huile jaunâtre qui sort de la cornue et qu'on recueille dans un appareil réfrigérant. Cette huile est la pyroxanthine. Pour préparer l'acide sulfo-pyroxanthique et l'appliquer à la teinture, on prend 20 parties de pyroxanthine, qu'on mélange et qu'on chauffe avec 60 parties d'acide sulfurique, la température doit être portée à 80 degrés environ, soit au moyen d'un bain de sable ou d'un bain-marie. On neutralise ensuite la liqueur qui contient un excès d'acide sulfurique avec du carbonate de chaux, et on ajoute de l'acide chlorhydrique ou de l'acide acétique. On a ainsi l'acide sulfo-pyroxanthique prêt à servir à la teinture brune, surtout si on ajoute à la liqueur du sulfo-indigotate de soude.

« Ce brevet a été suivi de plusieurs certificats d'addition :

« 1° Pour des perfectionnements apportés aux appareils de fabrication ;

« 2° Pour la formation de laques colorées au moyen des nuances obtenues ;

« 3° Pour colorer la laine en jaune et la soie en brun à l'aide de la teinture préparée par l'acide sulfo-pyroxanthique, qui contient à la fois l'une et l'autre teinte, seulement l'une plutôt applicable sur la laine, l'autre sur la soie. »

PRODUCTION ET FABRICATION DU JAUNE ET ORANGE D'ANILINE, APPLICABLE A LA TEINTURE.

(Brevet du 5 mai 1861. — N° 49,714).

Procédé de M. Guigon, *place St.-Clair, à Lyon.*

Ce jaune est obtenu en faisant passer un courant de gaz oxydant, dans de l'aniline, un oxyde d'azote, par exemple.

Ce courant de gaz oxydant transforme peu à peu l'aniline en matière colorante, qui est alors traitée par de l'acide chlorhydrique ou acétique.

Une addition à ce brevet, prise le 28 mai 1862, revendique l'application industrielle des procédés susdécrits.

JAUNE D'ANILINE dit AZOTILÉINE.

(Brevet du 30 août 1861. — N° 50,901).

Procédé de M. LUTHRINGER (1).

Cette matière jaune est obtenue par la réaction de l'acide hypoazotique sur l'aniline. On prend une partie d'aniline, qu'on introduit dans un vase long et étroit ; ce vase est ensuite placé dans un mélange réfrigérant, de façon à être à une température de 0 degré. On fait arriver dans ce vase de l'acide hypoazotique obtenu par réaction de l'acide azotique sur un métal. On laisse cet acide en présence de l'aniline, pendant environ un quart-d'heure ; l'aniline absorbe ce gaz avec avidité, et la réaction donne un jaune-brun qu'on chauffe jusqu'à l'ébullition pour le débarrasser des gaz qui se sont formés, et l'on refroidit.

D'un autre côté, on chauffe 3 parties d'acide acétique jusqu'à l'ébullition, on y verse peu à peu le jaune-brun, qui prend à ce moment une constitution plus stable.

Une partie de ce liquide colore 3,000 parties d'eau, et sert ainsi à la teinture.

Cette couleur jaune mélangée à du bleu, donne un vert qui reste vert à la lumière artificielle.

ACTION DE L'ACIDE NITREUX SUR L'ANILINE ET SES DÉRIVÉS COLORÉS.

Procédé de M. MÈNE (2).

« Lorsqu'on fait passer à froid, dit M. Mène, de l'acide nitreux à travers de l'aniline anhydre ou dissoute dans

(1) Faubg. de Bresse, 90, à Caluire (Rhône).

(2) *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences.* T. LII, p. 311. — 1861.

Nous rappellerons aussi que l'action de l'acide nitreux sur l'aniline a été parfaitement étudiée par :

M. Hunt (*Sillim. Ann. Journ.* 2e série. T. 8, p. 272).
M. Hofmann (*Ann. der Chemie und Pharm.* 1850. T. 75, p. 356).
M. Matthiesen (*Idem.* 1858. T. 108, p. 212).

l'alcool, l'aniline se colore en *jaune*-brun ; si on ajoute alors de l'acide nitrique, de l'acide sulfurique, de l'acide oxalique, etc., il se développe une magnifique couleur rouge, qui est très-soluble. Une grande quantité d'eau fait passer cette couleur au *jaune*, quelques gouttes d'acide rétablissent la couleur rouge. La soie, le coton, etc., s'y teignent parfaitement.

CHRYSANILINE OU PHOSPHINE.

Mémoire de M. Hofmann (1). — 8 décembre 1862.

Cette matière colorante jaune a été découverte par M. E. C. Nicholson dans les sous-produits colorés qui prennent naissance dans la préparation du rouge d'aniline.

Elle fut introduite dans le commerce par la maison Simpson, Maule et Nicholson, sous le nom de *phosphine*.

M. Nicholson n'a pas fait connaître son procédé, mais M. Hofmann a étudié les propriétés de cette matière colorante.

Nous donnons ci-dessous la note entière que M. Hofmann a communiquée à l'Académie des sciences, le 8 décembre 1862.

« On sait, dit M. Hofmann, que dans les opérations les mieux réussies, et quel que soit le procédé de préparation, la rosaniline qu'on obtient n'est qu'une petite fraction de l'aniline employée. Avec la matière cramoisie se forme une large proportion d'une substance résineuse d'un pouvoir basique assez faible, dont les propriétés, en général mal définies, ont déjà déjoué jusqu'ici toute tentative d'examen détaillé. Ce mélange contient cependant quelques composés bien caractérisés, qu'on peut séparer au moyen d'un traitement compliqué par une succession de dissolvants. M. E. C. Nicholson a ainsi isolé une matière colorante d'un jaune magnifique dont

(1) *Académie des Sciences.* — Séance du 8 décembre 1862. Recherches sur les matières colorantes dérivées du goudron de houille, de la chrysaniline.

il a mis, avec sa générosité habituelle, de grandes quantités à ma disposition.

« La matière jaune colorante, pour laquelle, à cause du magnifique jaune d'or dont elle teint la laine et la soie, et dans le but de rappeler son origine, je propose le nom de *chrysaniline*, se présente sous forme de poudre fine, jaune, très-semblable au chromate plombique récemment précipité, amorphe, à peine soluble dans l'eau, qu'elle colore faiblement, mais très-soluble dans l'alcool et l'éther. Ce composé est une base organique bien définie, qui forme avec les acides deux séries de composés salins parfaitement cristallins.

« Les sels de chrysaniline les plus caractéristiques sont les nitrates, spécialement le mononitrate, qui est difficilement soluble dans l'eau. Ce fut au moyen de ce composé, purifié par une demi-douzaine de cristallisations, que je préparai la chrysaniline pour l'analyse. Une solution aqueuse de nitrate pur, décomposé par l'ammoniaque, a donné la chrysaniline à l'état de parfaite pureté.

Séchée à 100°, et soumise à l'analyse, cette substance a fourni des résultats qui se représentent par la formule $C^{20} H^{17} Az^{5}$. Cette expression est corroborée par l'examen de plusieurs sels bien formés, et principalement des beaux composés qu'on obtient par l'acide chlorhydrique. Les composés cristallins, formés par la chrysaniline avec les acides bromhydrique et iodhydrique sont analogues aux sels produits par l'acide chlorhydrique.

« Les nitrates de chrysaniline sont les plus beaux sels de cette base ; ces composés cristallisent avec la plus grande facilité en aiguilles rouge-rubis, remarquablement insolubles dans l'eau.

« Le sulfate de chrysaniline est très-soluble, à peine cristallin.

« Le sel de platine est un précipité écarlate cristallin, qui, par le refroidissement d'une solution chaude assez diluée et contenant beaucoup d'acide chlorhydrique, peut se déposer en tables larges très-belles.

« La composition de la chrysaniline place cette substance en relation directe avec la rosaniline et la leucani-

line. Ces trois triamines diffèrent simplement par la quantité d'hydrogène qu'elles contiennent :

Chrysaniline	$C^{20}H^{17}Az^{5}$
Rosaniline	$C^{20}H^{19}Az'^{3}$
Leucaniline.	$C^{20}H^{21}Az^{3'}$

« La chrysaniline est ou monacide ou diacide ; la rosaniline est monacide ou triacide, mais avec des prédilections monacides très-prononcées ; la leucaniline forme exclusivement des composés triatomiques. La formule de la chrysaniline suggère la possibilité de transformer cette substance en rosaniline et en leucaniline. Jusqu'à présent cette métamorphose n'a pas été accomplie expérimentalement. De même, la constitution et la genèse de la chrysaniline restent à tracer. » — (Voir le procédé de M. Alfraise, p. 8.)

ACTION DES ACIDES ANTIMONIQUE ET STANNIQUE ET DE LEURS SELS ALCALINS SUR L'ANILINE ET SES SELS.

Procédé de M. Hugo Schiff (1).

La production de la couleur jaune dont il va être question et qui a été étudiée plus tard par M. Hugo Schiff, a été faite pour la première fois dans la fabrique de MM. J.-J. Muller et Cie, de Bâle.

« Pendant nos recherches sur le rouge d'aniline, nous avons eu souvent occasion, dit M. Hugo Schiff, de remarquer une coloration écarlate qui se transformait par l'eau en une coloration jaune. Surtout les perchlorures d'arsenic, d'antimoine, de phosphore, et le bichlorure d'étain hydraté nous ont fait remarquer ce phénomène. Il paraît que l'action de l'acide nitreux (Mène) et de l'acide iodique étendu (Lauth) fait naître des matières semblables. Nous avons réussi à préparer cette matière en quantités plus grandes en soumettant l'aniline à l'action des acides antimonique et stannique hydratés. L'antimoniate ou le stannate alcalin est ajouté à la moitié de

(1) *Le Technologiste.* Octobre 1863.

son poids d'aniline, on en forme une bouillie épaisse et on ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique exempt d'acide azotique jusqu'à ce que le liquide montre une réaction fortement acide. La bouillie rouge est desséchée et épuisée par de l'éther alcoolisé qui dissout le chlorhydrate d'une matière qui n'est pas identique avec la rosaniline.

« Par l'évaporation à la température ordinaire, le chlorhydrate cristallise en feuillets verdâtres. Les autres sels s'obtiennent par la même méthode. L'eau les décompose, mais ils se dissolvent dans de l'eau acidulée avec une couleur rouge écarlate.

« Si ces solutions sont étendues par de grandes quantités d'eau ou qu'on ajoute une petite quantité d'une solution de carbonate de soude, on voit aussitôt une poudre jaune se déposer.

« Si des étoffes de soie ou de laine sont imprégnées de la solution rouge acidulée et traitées ensuite par une solution étendue et chaude de carbonate de soude, on obtient une coloration jaune qui résiste à l'eau et aux savons. Comme cette matière colorante peut être obtenue à la température ordinaire, et qu'on peut se servir du stannate de soude du commerce, nous ne doutons pas que l'industrie ne puisse tirer parti de ce produit. La coloration est comparable à celle produite par l'acide picrique. »

M. Hugo Schiff a dû modifier depuis son procédé par l'emploi des sels de rosaniline, car M. Schutzenberger décrit ainsi le procédé de M. Hugo Schiff :

« Lorsqu'on triture un mélange de chlorhydrate de rosaniline, de stannate de soude et d'acide chlorhydrique (Hugo Schiff), ou mieux, d'acide acétique concentré (Schiffert), on voit la couleur rouge disparaître et faire place à du jaune que l'on peut séparer par l'alcool, de l'acide stannique devenu libre. Ce jaune, desséché, se présente sous forme d'une masse résineuse foncée, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, et teignant la laine et la soie en jaune. »

PRÉPARATION DE LA CHRYSANILINE ARTIFICIELLE.

Procédé de M. P. ALFRAISE.

(Brevet du 5 septembre 1864. — N° 64,401).

M. Alfraise opère ainsi :

En chauffant un mélange de :

Nitrosonaphtyline	11 parties.
Naphtaméine	10
Protochlorure d'étain	30 à 40
Acide chlorhydrique	30 à 40

il obtiendrait du *bichlorostannate de chrysaniline* qui, traité par l'acide chlorhydrique, puis par le monosulfure de sodium, donnerait du *chlorhydrate de chrysaniline* dont les solutions teignent en jaune d'or la soie et la laine.

En supprimant l'acide chlorhydrique et chauffant les trois autres corps à 150° à 200°, M. Alfraise obtient le même résultat (Voir la préparation de l'azonaphtylamine et de la rosaniline artificielle, du même chimiste).

JAUNE D'ANILINE.

(Brevet d'invention du 15 novembre 1864, n° 65,070, pris au nom de M. Jules Fayolle, représentant de la Société « la Fuchsine, » à Lyon).

Procédé de M. DURAND, *chimiste de ladite société en* 1864.

« On utilise pour la fabrication de cette couleur jaune les résidus de la fuchsine ou même des fuchsines impures ou brutes obtenues par divers procédés. Parmi ces produits, qui sont des sels de rosaniline très-impurs, on donne la préférence à ceux dont l'acide est faible ou organique.

« On les mélange avec une quantité variable de fer ou de zinc en copeaux, puis on y ajoute un acide minéral tel que de l'acide sulfurique ou chlorhydrique capable de faire dégager de l'hydrogène, et on laisse la réduction s'opérer à la longue ; elle peut durer plus d'une journée. Puis, reprenant le produit par l'eau bouillante, filtrant, saturant le liquide filtré par du chlorure de sodium, et

laissant refroidir, on obtient un dépôt qui est la nouvelle matière colorante jaune, qu'on peut faire sécher ou vendre en pâte, selon les besoins. Redissoute dans l'eau bouillante, cette matière peut teindre la laine et la soie, sans mordant comme la fuchsine, et donner une nuance jaune clair, connue dans le commerce sous les noms divers de havane, nankin, cuir-botte, etc.

La description ajoute que l'étoffe une fois teinte, si on la passe dans un second bain renfermant un corps oxydant, tel que du bichromate de potasse, la nuance fonce en couleur et passe au jaune-rouge en se rapprochant du ponceau, selon qu'on aura mis plus ou moins de corps oxydant dans le bain.

Enfin cette couleur jaune peut aussi être utilisée en impression. D'après la description, elle est destinée à remplacer l'orseille dans beaucoup de cas.

Cette matière colorante jaune de M. Durand, n'est, d'après M. Alfraise, que l'un des sels de la leucaniline, le chlorhydrate, par exemple. — Voir à l'appendice le mémoire de M. Hofmann où il est question de la leucaniline et de ses sels (note n° 7).

PROCÉDÉS DE M. MAX. VOGEL (1).

L'action de l'acide nitreux sur l'aniline et ses dérivés colorés, a été étudiée d'une manière très-remarquable par M. Max. Vogel. Ce qui suit est extrait presque *in extenso* d'un mémoire où l'auteur a inséré ses recherches sur la production d'un jaune d'aniline, sous le titre suivant :

Action de l'acide nitreux sur l'aniline et les couleurs d'aniline et préparation avec la rosaniline d'une matière colorante jaune nouvelle, la ZINALINE.

I. *Acide nitreux et aniline.*

« En faisant passer de l'acide nitreux à travers l'aniline, j'ai observé, dit M. Max. Vogel, qu'il se manifestait

(1) *Le Technologiste*, Novembre 1865.

une vive réaction. La masse, en s'échauffant fortement, a laissé dégager des vapeurs lourdes, jaunâtres, qui, avec le temps, ont beaucoup augmenté et qui possédaient une odeur désagréable particulière. Si on ne cherche pas à refroidir le mélange, l'action de l'acide nitreux sur l'aniline est en définitive tellement vive, qu'on doit redouter une décomposition complète. Quand on a interrompu l'opération, la liqueur a pris une couleur jaune-rouge, la majeure partie de l'aniline est résinifiée. Si on y ajoute un alcali, un peu d'ammoniaque ou de soude caustique, on obtient une solution limpide, d'une belle couleur jaune clair sur laquelle nagent des gouttes huileuses et le fond du vase se tapisse d'une résine très-adhérente. Par l'addition d'un acide, la matière colorante jaune rougit, ainsi que l'a annoncé M. Mène.

« Une solution alcoolique d'aniline présente absolument les mêmes phénomènes. »

II. *a. Acide nitreux et rosaniline en solution alcoolique.*

« En faisant réagir du gaz nitreux sur une solution alcoolique de rosaniline ou de fuchsine, j'ai observé les phénomènes signalés ci-dessus. La solution se colore bientôt en violet magnifique, puis un beau bleu; ce bleu passe plus tard au vert foncé, puis au jaune, et enfin la liqueur prend une couleur jaune-rouge.

« La couleur jaune aussi bien que celles intermédiaires bleue et verte qui en résultent, teignent directement la soie et la laine, et au moyen du bleu on obtient un beau violet-bleu, tandis que le vert ne fournit qu'une couleur terne et sale. Du reste, il faut teindre avec le bleu immédiatement après le développement de la couleur, parce que si on retarde, probablement par l'action de l'acide nitreux libre contenu dans la solution, la couleur passe au vert et finalement au jaune. Si on sature par le carbonate de soude pour fixer le bleu ou le vert, l'opération ne réussit pas. Par cette saturation, les deux couleurs se transforment en un rouge sale tirant un peu au violet.

« Par le développement de la couleur jaune, l'action de l'acide nitreux sur la rosaniline est arrivée à son terme.

« Si dans les expériences relatées ci-dessus, on prend une solution alcoolique concentrée de rosaniline, il ne tarde pas à se séparer, sous l'action de l'acide nitreux gazeux, une portion de la rosaniline qui, plus tard, passe à l'état de résine. La résine qui résulte de cette opération se dissout même assez facilement dans l'eau qu'elle colore en jaune; du reste, elle se comporte, du moins sous le rapport de ses propriétés colorantes, de la même manière que la matière colorante tenue en solution.

« Quand on évapore au bain-marie la solution séparée de la résine, on obtient comme résidu une masse rouge fondue, qui se solidifie en refroidissant et peut être broyée aisément.

« Cette nouvelle matière se présente sous la forme d'une magnifique couleur rouge, possédant beaucoup de ressemblance avec le cinabre. C'est à raison de cette circonstance, et pour rappeler qu'elle provient de la rosaniline que je donne à ce nouveau corps le nom de *zinaline*.

« *b. Emploi de la rosaniline en solution aqueuse.* — Les beaux phénomènes de coloration qui se développent dans la formation de la zinaline, au sein d'une solution alcoolique d'un sel de rosaniline, ne se manifestent plus quand on fait passer l'acide nitreux dans une solution aqueuse de fuchsine du commerce; tout au contraire, la couleur rouge passe bientôt à un brun peu remarquable.

« Les phénomènes de décoloration qu'on observe dans la solution alcoolique de rosaniline sont secondaires et provoqués par la formation simultanée de l'aldéhyde (1). Voici, du reste, une expérience qui démontre l'exactitude

(1) M. Lauth a démontré qu'une solution de rouge d'aniline passe au violet et au bleu en présence d'un acide libre, et c'est de la formation consécutive du vert dont on profite pour la fabrication du vert d'aniline.

de cette assertion. Si on fait passer de l'acide nitreux à travers une solution aqueuse d'un sel de rosaniline, et qu'on y ajoute une petite quantité d'aldéhyde, on voit se développer, quoique avec moins d'éclat que dans une solution alcoolique, les changements de couleur qui ont été indiqués. Le produit final possède également la même couleur rougeâtre.que la *zinaline.* »

III. *Acide nitreux et bleu d'aniline.*

« Si l'on fait passer un courant d'acide nitreux à travers une solution alcoolique de bleu d'aniline jusqu'à ce qu'elle vire au jaune, la majeure partie de la matière colorante se sépare sous forme pulvérulente, et cette poudre paraît être identique avec la zinaline. Le bleu d'aniline soluble dans l'eau (peu soluble) se comporte exactement de même que le bleu d'aniline ordinaire ou bleu de Lyon insoluble. »

IV. *Acide nitreux et violet d'aniline.*

« Cette couleur, préparée par la méthode Girard et De Laire, et qui est un mélange de rouge et de bleu d'aniline, se comporte comme la rosaniline dans les mêmes circonstances ; toutefois la réaction exige, comme pour le bleu, beaucoup de temps avant d'arriver à son terme. »

V. *Acide nitreux et bleu dahlia.*

« Une solution alcoolique de bleu dahlia se colore au bout de peu de temps en bleu et bientôt après en un brun superbe. Ce beau brun passe peu à peu au jaune, et la même matière colorante est le résultat de cette réaction comme avec la rosaniline.

« Si on fait passer de l'acide nitreux jusqu'à complète saturation, la matière colorante se sépare sous la forme d'une masse compacte à la surface, tandis que la liqueur faiblement colorée en jaune affecte par l'excès d'acide une nuance verte, mais après quelque temps de repos, la couleur jaune reparaît. La masse enlevée sur la liqueur prend, après avoir été séchée et pulvérisée, abso-

lument la même couleur que celle de la zinaline obtenue par une solution de rosaniline, et de plus avec les acides et les alcalis, elle se comporte de la même manière que ce corps. »

VI. *Acide nitreux et vert d'aniline.*

« D'abord la solution est incolore, puis elle se trouble en laissant précipiter du soufre; elle se colore ensuite en rose pâle, pour reformer de nouveau du vert au bout de quelque temps, vert toutefois dont l'aspect est différent de celui du vert primitif. Par l'ammoniaque, cette solution verte devient jaunâtre, presque incolore, tandis que le vert d'aniline proprement dit, n'éprouve aucun changement de la part de ce même réactif. La couleur verte qui résulte de l'action de l'acide nitreux ne teint qu'en teintes sales.

« Si on fait passer de l'acide nitreux en excès, la matière colorante se forme encore. Cette matière ressemble beaucoup au vert d'aniline qu'on débite en pâte ou en poudre dans le commerce. On la fait dissoudre dans l'alcool, et on y amène le courant de gaz. »

Les principaux résultats des recherches de M. Max. Vogel sont les suivants :

« 1° Par suite de l'action de l'acide nitreux sur l'aniline et les couleurs d'aniline en solution aqueuse ou alcoolique, il se forme sans exception, comme produit final, une matière colorante jaune; l'acide nitreux paraît un excellent réactif pour reconnaître les couleurs d'aniline.

« 2° La matière colorante jaune, produit de l'aniline, est différente de celle qui résulte de la dissolution des couleurs d'aniline, puisqu'elle présente des réactions contraires. Ainsi, tandis que la *zinaline*, le jaune provenant des couleurs d'aniline, est rougie par les alcalis et ramenée au jaune par les acides, les acides, au contraire, font passer la matière colorante de M. Mène au rouge, et ce rouge passe au jaune par l'addition des alcalis.

« 3° La matière colorante jaune qui provient comme produit final de l'action de l'acide nitreux gazeux sur les

solutions de couleurs d'aniline, est pour toutes les couleurs d'aniline, du moins dans ses réactions, le même corps, à savoir, la *zinaline*.

« La *zinaline* obtenue avec la rosaniline a été analysée, et on a trouvé que la formule $C^{40}H^{19}Az^2O^{12}$ était l'expression la plus simple de sa composition. »

Voici maintenant, d'après M. Max. Vogel, les propriétés de la *zinaline* ou *jaune d'aniline*.

Propriétés de la zinaline. — « La zinaline est insoluble dans l'eau froide; l'eau chaude en dissout une faible proportion en se colorant en jaune. Si on fait bouillir pendant longtemps un excès de zinaline dans l'eau, celle-ci en dissout une petite quantité, tandis que la portion non dissoute se fond et s'agglomère en une masse feuilletée, translucide, qui présente de la ressemblance avec la gomme-laque.

« L'alcool dissout aisément cette matière colorante, surtout à chaud, mais elle est encore bien plus soluble dans l'éther. Le chloroforme et le bisulfure de carbone s'emparent aussi de la zinaline, et lorsqu'on évapore le dissolvant, elle reste sous la forme d'une belle masse translucide.

« Les acides concentrés dissolvent cette couleur même à froid en se colorant en jaune d'or; une addition d'eau précipite presque toute la matière dissoute en flocons jaunes. Les alcalis concentrés dissolvent la zinaline en se colorant en bleu.

« La zinaline fond au-dessous de 100° C.; à une température plus élevée, elle répand des vapeurs jaunes en abondance, s'enflamme subitement et détonne avec un faible bruit. Il reste une quantité assez considérable d'un charbon aisément combustible.

« Soumise à la distillation sèche, cette matière laisse dégager d'abondantes vapeurs jaunes qui se condensent aisément dans la partie supérieure de l'appareil distillatoire sous la forme de gouttelettes huileuses, qui plus tard se prennent en masse et qui possèdent une odeur qui rappelle d'une manière remarquable celle du bois de réglisse. Il reste un charbon volumineux.

« La zinaline possède les propriétés d'une véritable matière colorante. Elle teint la laine et la soie en beau jaune à reflet rougeâtre, et on peut aussi en obtenir une nuance ressemblant à celle que donne l'acide picrique. Les tissus ainsi teints se maintiennent à l'air sans éprouver de changements et la lumière paraît les affecter peu sensiblement.

« Si on introduit un morceau de soie teint avec la zinaline dans une atmosphère d'ammoniaque, la soie passe à un rouge pourpre magnifique, malheureusement cette belle couleur est très-peu solide, et l'air régénère en peu de temps le jaune primitif.

« La manière dont les alcalis caustiques se comportent vis-à-vis la zinaline constitue un très-bon moyen pour reconnaître la nouvelle matière colorante. Une bande de papier à filtre plongée dans une dissolution du jaune et posée sur l'orifice d'un flacon d'ammoniaque prend bientôt une coloration qui ressemble presque à celle de la rosaniline et qui, quand on retire le flacon, passe peu à peu au jaune et immédiatement quand on plonge dans les acides.

« Les acides séparent presque complétement en flocons légers, nageant à sa surface, la matière colorante de cette solution alcaline. La zinaline est un corps assez stable. Les agents d'oxydation faibles ne lui font éprouver aucun changement. Le chlore décolore peu à peu complétement sa solution alcoolique. Si on fait bouillir un mélange de minium et d'acide azotique avec la zinaline, celle-ci n'éprouve pas le moindre changement, et une ébullition prolongée dans l'acide nitrique fumant ne lui fait pas éprouver de transformation. L'acide sulfurique laisse intacte la solution alcoolique de la zinaline.

« La zinaline paraît être d'une nature plutôt acide que basique, attendu qu'elle se dissout abondamment dans les alcalis, et qu'elle est précipitée de ses dissolutions dans les acides. »

ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR L'ANILINE.

Procédé de MM. C.-A. MARTIUS *et* P. GRIESS (1).

Cette couleur, dérivée de l'aniline par l'action de l'acide azotique sur cette base, a été, pour la première fois, livrée au commerce dans le courant de l'année 1864 par MM Simpson, Maule et Nicholson, de Londres, sous le nom de *jaune d'aniline.*

Ces industriels ont considéré ce produit comme identique avec le *diazoamidobenzol* ($C^{24}H^{11}Az^{3}$), décrit antérieurement par M. Griess. — Pour s'assurer de l'exactitude de cette assertion, MM. Martius et Griess ont examiné la manière dont se comporte le produit anglais qui dans le commerce, se présente sous la forme d'une poudre jaune-brun, lâche et cristalline, éprouvant par l'action de l'acide chlorhydrique bouillant, la décomposition qui caractérise si nettement le *diazoamidobenzol.*

$$\underbrace{C^{24}H^{11}Az^{3}}_{\text{Diazoamidobenzol.}} + 2HO = \underbrace{C^{12}H^{6}O^{2}}_{\text{Phénol.}} + \underbrace{C^{12}H^{7}Az}_{\text{Aniline.}} + 2Az$$

Mais, d'après MM. Martius et Griess, il ne s'est pas manifesté le moindre dégagement de gaz, et il n'a non plus été possible de trouver du phénol ou de l'aniline dans la solution chlorhydrique colorée en rouge intense. Mais si on sature cette solution par de l'ammoniaque, après l'avoir débarrassée par le filtrage d'une trace de résine soluble, on obtient un abondant précipité jaune cristallin, tandis que les eaux-mères accusent la présence en assez grande abondance de l'acide oxalique.

Le *jaune d'aniline,* indépendamment d'une trace de substance résineuse, est l'oxalate d'une base organique, de l'*amidodiphénylimide* ($C^{24}H^{11}Az^{3}$) qui n'a rien de commun avec son isomère le diazoamidobenzol. MM. Martius et Griess ont démontré dans le cours de leurs recherches que de même que le diazoamidobenzol, ce corps résulte de l'action de l'acide azotique sur les solutions alcooliques

(1) *Le Technologiste.* Novembre 1865.

d'aniline; c'est de la température que dépend la formation de l'un ou l'autre de ces corps, et il faut une température plus élevée pour donner naissance à l'*amidodiphénylimide*.

En examinant une autre matière colorante jaune qui résulte de l'action du stannate de soude sur le chlorhydrate d'aniline et qui a été produite pour la première fois dans la fabrique de MM. J.-J. Muller et Cie, de Bâle, et observée plus tard par M. H. Schiff, MM. Martius et Griess ont constaté qu'elle était identique avec l'*amidodiphénylimide*.

Presque toutes les dissolutions faiblement acides d'*amidodiphénylimide* colorent la laine et la soie en jaune citron intense. La laine avec une solution de la combinaison avec l'acide picrique, peut être teinte en une couleur qui le cède peu au rouge de la cochenille, tant par la beauté que par l'intensité de la couleur. Malgré cela, ces couleurs n'ont eu jusqu'ici qu'un emploi très-borné dans la pratique, parce qu'elles sont volatiles et que, par ce défaut, les étoffes qui en sont teintes les laissent se sublimer, surtout à une haute température.

ORANGÉ D'ANILINE.

Procédé de M. E. JACOBSEN (1).

On sait que dans la préparation du rouge d'aniline par l'action de l'azotate de mercure sur l'aniline, on purifie ce rouge en faisant bouillir les gâteaux résiniformes dans l'eau, laissant refroidir et cristalliser la dissolution. On trouve alors dans les eaux-mères, indépendamment de petites quantités de matières colorantes violettes et rouge brunâtre, de l'orangé d'aniline qu'on en sépare en précipitant les premières par une addition de sel marin ou autre sel analogue. L'orangé reste en dissolution et peut être obtenu pur par évaporation et lavage du résidu.

(1) *Chemisch-technisches Repertorium.* Dr Em. Jacobsen, Berlin. *Le Technologiste.* T. 26. Août 1865.

Cet orangé est complétement soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau froide, un peu dans l'eau chaude, et teint la soie et la laine en beau jaune d'or.

Indépendamment de cet emploi pour la teinture, cet orangé d'aniline peut servir à la préparation de laques jaunes d'or propres, par exemple, à enduire les instruments de mathématiques, l'étain en feuilles, et son prix est actuellement de 110 à 125 fr. le kilog.

L'orangé d'aniline, de même que le rouge, le bleu, plusieurs violets, etc., paraît être le sel d'une base particulière; mis en digestion avec l'ammoniaque, il passe au jaune soufre clair, et quand on verse dessus des acides faibles, il reprend sa couleur orangé primitif.

MATIÈRES COLORANTES JAUNES ET BRUNES EXTRAITES DES PRODUITS DE LA DISTILLATION DU GOUDRON DE HOUILLE.

Procédé de M. C. COWPER.

Il est question ici d'une matière résineuse *jaune orangé* insoluble dans l'eau et produisant des acides jaune et brun solubles dans ce liquide.

« Pour obtenir la matière résineuse, on prend une certaine quantité de la poix sèche ou solide qui résulte de la distillation du goudron de houille, et on chauffe au rouge dans une cornue. Il reste dans celle-ci un charbon spongieux, tandis que la matière qui distille vers la fin de l'opération et qui se solidifie est celle résineuse rouge orangé en question. L'appareil consiste en une cornue en fer placée dans un fourneau et communiquant par un tube avec une chambre, tous deux en cuivre. Cette chambre communique par un tube avec une seconde chambre aussi en cuivre. La première de ces chambres est maintenue à une température de 300° C., et après avoir rempli le creuset de poix, de goudron ou de bitume, on élève peu à peu sa température à la chaleur rouge; toute la portion volatile de la matière passe dans les deux chambres, tandis qu'il reste dans la cornue un charbon poreux.

Parmi les produits gazeux de cette distillation, la matière résineuse rouge orangé se condense et se dépose dans la première chambre, tandis que les autres produits, les huiles, les paranaphtalines, etc., passent dans la seconde chambre.

La matière résineuse rouge orangé est susceptible de se combiner en 2 proportions au moins avec l'acide sulfurique.

Ainsi, lorsqu'on la mélange à la température de 80° C. avec 4 à 6 fois son poids d'acide sulfurique étendu et qu'on neutralise par le carbonate de chaux, elle se résout en deux sels, l'un légèrement soluble, qui reste avec le carbonate de chaux, et l'autre excessivement soluble, qui reste en dissolution.

Pour obtenir le sel le plus soluble qu'on peut utiliser immédiatement, on chauffe au bain-marie dans un vase en verre ou en grès jusqu'à 90° environ, de l'acide sulfurique monohydraté, aussi exempt qu'il est possible d'acide nitreux et de sulfate de fer. On ajoute alors par petites portions à la fois la matière rouge orangé dans la proportion du neuvième du poids de l'acide sulfurique, c'est-à-dire qu'on prend 9 parties d'acide et 1 de matière, et quand en jetant une petite portion de ce mélange dans l'eau, on trouve qu'il s'y dissout, on enlève le feu. Afin de faciliter l'action de l'acide sur la matière colorante, il faut agiter constamment le mélange, pendant qu'on opère, avec une spatule en verre. Ce mélange étant étendu d'eau, peut être employé à la teinture de la laine après l'avoir neutralisé. Avec le carbonate de soude, on obtient une couleur jaune qui correspond au carmin d'indigo.

Pour obtenir des jaunes purs, principalement pour la teinture de la soie, il faut purifier la matière colorante de la manière suivante :

Le mélange de matière colorante et d'acide sulfurique est étendu d'eau, puis neutralisé par le carbonate de chaux. Après avoir éliminé le sulfate de chaux par les lavages et la filtration, on chauffe la solution jaune jusqu'à l'ébullition, et on y ajoute par petites portions à la fois de l'hydrate de chaux, jusqu'à ce qu'on observe qu'en

versant un peu de cette solution jaune dans une solution de protochlorure d'étain, il se précipite une poudre brune. Lorsque de nouvelles additions d'hydrate de chaux n'améliorent pas la couleur du précipité, on cesse d'en ajouter et on laisse refroidir complétement la solution jaune. Après en avoir séparé par des lavages et par le filtre un précipité brun, on reprend cette solution qu'on porte à l'ébullition et acidifie par l'acide chlorhydrique exempt de fer. On ajoute alors une solution d'albumine ou de gélatine, mais en petite quantité, jusqu'à ce qu'on observe que la solution jaune, quand on la filtre et la porte à l'ébullition, colore la soie en jaune pur.

La matière colorante peut être obtenue sous forme de pâte ou à l'état solide, en la précipitant, soit par l'hydrate de chaux ou de magnésie, soit par le chlorure de calcium. Une solution de protochlorure d'étain, soit acide, soit en présence de la soude caustique, précipite aussi la matière colorante sous forme de laque. Pour obtenir des jaunes purs, il faut éviter dans les réactifs la présence du sel de fer ou autre agent d'oxydation. Pour préparer des matières dérivées brun-jaune et brun-rouge, la matière rouge orange est mélangée à 15 à 20 fois son poids d'acide sulfurique de Nordhausen, et après 24 heures le mélange étendu d'eau peut être employé comme bain de teinture. Les couleurs dérivées peuvent être brunies en les chauffant avec les acides chromique ou nitrique ou le bioxyde de manganèse.

CHRYSOTOLUIDINE (1). — *Matière colorante jaune.*

Procédé de MM. GIRARD, DE LAIRE *et* CHAPOTEAUT.

Voir au livre cinquième, chapitre I, page 277 ; — voir aussi la note n° 4 de l'appendice.

(1) La *chrysotoluidine* et la *violaniline* sont le résultat des recherches faites en commun par MM. Girard, De Laire et Chapoteaut; on remarquera que les brevets relatifs aux dérivés colorés de ces deux bases nouvelles, ne sont pris qu'aux noms de MM. Girard et De Laire.

JAUNE DE ROSANILINE.

Procédé de M. Ch. Lauth. — 1867.

Par l'action de l'acide phosphoreux sur la rosaniline, M. Ch. Lauth obtient une base jaune devenant rapidement rouge à l'air. L'étude de ce composé l'occupe en ce moment.

JAUNE D'ANILINE. — *Action des corps réducteurs sur le violet d'aniline.*

Par M. Scheurer-Kestner.

On dissout du violet d'aniline dans l'acide chlorhydrique, « et en ajoutant de l'étain à la liqueur bleue, celle-ci devient d'un jaune franc. Par l'addition du sel marin, il se forme un précipité qui ressemble à du chromate de plomb et qui contient de l'étain et une matière colorante jaune particulière différente de la chrysaniline de MM. Nicholson et Hofmann. On la sépare de l'oxyde d'étain en lavant le précipité par l'alcool.

« La substance jaune, traitée en dissolution aqueuse par l'acide nitrique, se change rapidement en une matière rouge précipitable par le sel marin et les alcalis. La même transformation a lieu en remplaçant l'acide nitrique par le chlorate de potasse ou le chlorure de chaux.

« Si l'on modère l'action de l'acide nitrique sur le jaune, en ne chauffant qu'au bain-marie et en ajoutant beaucoup d'eau au moment où la dissolution est devenue bleue, on reproduit le violet d'aniline, ou au moins un corps qui lui ressemble beaucoup.

« Lorsqu'on fait bouillir la matière jaune avec de l'aniline, dans un tube, on voit le violet se reproduire à partir de la surface avec tous ses caractères, au moment où l'aniline est complétement déshydratée. Cette expérience très-curieuse, ajoute M. Schutzenberger, auquel nous empruntons ce qui précède et ce qui va suivre, peut

s'expliquer de deux manières : ou bien l'aniline n'agit que physiquement en permettant à la température de s'élever juste au point où l'oxydation du jaune au contact de l'air peut reproduire le violet, ou elle intervient par un de ses éléments constitutifs, le phényl, par exemple.

« Le composé jaune ne se conserve pas au contact de l'air, il devient orange, puis brun. Au bout de quelques mois, il est transformé en une poudre brune soluble en rouge dans l'acide acétique et l'alcool, et il n'est plus susceptible de reproduire le violet par l'ébullition avec de l'aniline au contact de l'air.

« La solution acétique du principe jaune teint la laine et la soie en jaune orangé, mais finit par prendre une teinte rouge vineuse à l'air.

« La liqueur jaune primitive, formée par l'action de l'étain sur la solution chlorhydrique du violet, étant traitée par l'hydrogène sulfuré, donne un précipité brun de sulfure d'étain et le liquide filtré est incolore; ce qui semble indiquer une nouvelle réduction plus avancée. Cette dissolution, abandonnée quelques mois au contact de l'air, devient rouge et dépose peu à peu des cristaux filiformes de couleur ponceau, solubles dans l'alcool et l'acide acétique. »

(Voir à la fin du tome II, aux additions survenues pendant l'impression de l'ouvrage.)

DES COULEURS COMPOSÉES.

CHAPITRE IV.

Violets d'aniline.

RÉACTIONS VIOLETTES ANTÉRIEURES AU PREMIER PROCÉDÉ BREVETÉ.

1834.

RUNGE. — Annales de Poggendorff. — T. 21 et 22. (Voir les notes 2 et 3 de l'appendice). Action des hypochlorites alcalins.

1840 et 1844 ou 1845.

FRITZCHE. — Erdmann — Journ. fur prakt. Chemie. — T. 20 et 28.

(Voir aux couleurs bleues).

1850.

BERZELIUS. — Traité de Chimie. — 2e édition française.— T. 6, p. 216.

..... « *Action du potassium.* — L'aniline anhydre dissout le potassium avec dégagement de gaz hydrogène, et se change en une bouillie *violette*, sur laquelle on voit quelques gouttes d'aniline inaltérée. On n'a pas encore examiné la nature de cette combinaison » .....

1853.

BEISSENHIRTZ. — Voir aux réactions bleues.

Syn. : VIOLET D'ANILINE.
INDISINE (MM. Franc et Tabourin).
TYRALINE.
ANILÉINE (MM. Depouilly frères).
PHÉNAMÉINE (M. Scheurer-Kestner).
MAUVE.
ROSOLANE.

Harmaline (MM. Monnet et Dury).
Violine (D. S. Price).
Nitrophényl (M. Perkin).
Mauvéine (Idem).
Sels de mauvéine (W. H. Perkin).
Bleu dahlia (M. Hofmann).
Violet d'éthyle (Idem).
Violet Hofmann (Société « La Fuchsine »).
Dahlia impérial.
Violet impérial (MM. Girard et De Laire).
Violett liquor (Allemagne, 1860).
Liqueur violette (Idem).
Couleur violette d'aniline.
Violet Perkin.
Violet au chromate.
Aniline (M. Noroy).
Pourpre d'aniline (MM. Dale et Caro).
Violet foncé d'aniline (M. C. Nicholson).
Violet rouge d'aniline.
Purpurine (D. S. Price).
Pourpre foncé (Idem).
Violet de rosaniline (M. Monnet, de Lyon).
Violet Béchamp.
Ethylrosaniline (M. Hofmann).
Violet de fuchsine.
Couleur Dorothea (M. Hugo Leveinstein).
Violet de Paris (MM. Poirrier et Chappat).
Pourpre indisine.
Violet de Parme (M Fayolle, de Lyon).
Hydroiodate de rosaniline triéthylique (M. Meister Lucius).
Dahlia bleu (Idem).
Dahlia bleu-bleu (Idem).
Dahlia bleuatre (Idem).
Dahlia rougeatre (Idem).
Pensée.
Evêque d'aniline! (Exposition de 1867. — Soies, classe 31.)
Regina Hofmann! (Idem).

1856.

PREMIER VIOLET D'ANILINE — *de M. Perkin.*

Procédé de M. H. W. PERKIN.

(Patente anglaise provisoire du 26 août 1856. — N° 1984. — Patente complète scellée le 2 février 1857. — Brevet d'invention du 20 février 1858. — N° 36,140).

C'est à M. William-Henri Perkin (de Sudburg), chimiste anglais, élève de M. Hofmann (1), que revient l'honneur d'avoir, le premier, mis en évidence la valeur industrielle de l'aniline. Le premier, il isola la matière colorante produite par la réaction déjà signalée en 1853 par Beissenhirtz, et lui donna le nom improprement choisi de *nitrophényl.*

Le procédé de la patente anglaise de M. Perkin est le suivant :

PERFECTIONNEMENTS DANS LA PRODUCTION DE COULEURS SERVANT A LA TEINTURE DES ÉTOFFES.

« L'invention consiste dans la production et l'application d'une nouvelle matière colorante, destinée à teindre en couleur pourpre ou lilas des étoffes de soie, de coton, de laine et autres substances à l'aide des procédés suivants :

« On prend une solution froide de sulfate d'aniline ou de toluidine, ou de xylidine, ou de cumidine, ou un mélange de ces solutions [en d'autres termes de l'aniline brute, telle qu'elle est retirée directement du goudron de houille d'après le procédé Hofmann (voir ce procédé, Liv. V, tome I, p. 296)], et une quantité suffisante d'une solution froide d'un bichromate soluble, contenant assez de base pour convertir l'acide sulfurique contenu dans les solutions ci-dessus mentionnées, en un sulfate neutre. On

(1) On dit que M. Perkin, travaillant en 1856 dans le laboratoire de M. Hofmann, à Londres, découvrit le violet d'aniline qui porte son nom, en cherchant à produire artificiellement la quinine par l'oxydation de l'aniline.

mélange ces solutions et on les laisse reposer pendant dix ou douze heures. Ce mélange consistera alors en une poudre noire et une solution d'un sulfate neutre.

« On verse le tout sur un filtre, on lave le dépôt à l'eau jusqu'à ce qu'il soit débarrassé du sulfate neutre, et l'on dessèche la substance ainsi obtenue à la température de 100° C., ou de 212° Fahrenheit. La substance sèche est mise plusieurs fois en digestion avec du naphte provenant du goudron de houille, jusqu'à ce qu'elle soit débarrassée d'une substance brune, soluble dans le naphte; mais toute autre substance que le naphte de goudron de houille, dans laquelle la substance brune serait soluble et la matière colorante insoluble, pourrait être employée.

« On débarrasse le résidu de naphte par l'évaporation, et on le digère avec de l'esprit de méthylène, ou mieux dans de l'alcool ou tout autre liquide dans lequel la matière colorante est soluble. La matière colorante se trouve alors en solution; je sépare l'alcool de la matière colorante par la distillation, à la température convenable.

« Pour produire la teinture de la couleur lilas ou pourpre sur la matière à teindre, j'ajoute une solution assez forte de la matière colorante, une solution alcoolique de préférence à toute autre, à une solution diluée bouillante d'acide tartrique ou oxalique, ou toute autre matière produisant les mêmes résultats, et je passe après une complète immersion l'étoffe de soie, de coton, etc., dans ce mélange refroidi.

« Dans la teinture de la laine, il est bon de faire bouillir la solution ci-dessus décrite, mélangée avec du sulfate de fer, puis la rincer à l'eau et la laver après à l'eau de savon. »

La découverte de M. Perkin fut rendue publique par une leçon faite par M. Crace-Calvert, de Manchester, le 17 février 1858, à la Société des arts de Londres, — leçon qui fut insérée dans le journal de ladite société du 17 juin 1858, ainsi que dans la *Revue universelle des mines et des arts appliqués à l'industrie*, — 1858. T. III, p. 141; et dans le *Dingler's polytech. Journ.*, 1858. T. CXLIX, p. 135.

Le violet d'aniline obtenu par ce procédé est le sulfate

d'une base appelée par M. Perkin la *mauvéine* (voir à l'appendice la note n° 9).

1857.

La réaction du chlorure de chaux sur l'aniline (réaction premièrement indiquée par Runge) a été mise à profit par *Alexandre Hervey*, chimiste distingué à Glasgow, et dès 1857 les teinturiers d'Ecosse ont fixé l'aniline violette sur coton. Nous ignorons le procédé particulier suivi par Hervey.

1858.

Brevet d'invention du 2 *février* 1858, — n° 32,297, — pris par M. E. Verguin, de Lyon. Ce brevet est tout-à-fait identique à la patente de M. Perkin.

---

8 *avril* 1858. — N° 36,140. — Brevet d'importation pris par M. Perkin, — identique avec sa patente anglaise.

VIOLET D'ANILINE, dit INDISINE.

Procédé de MM. TABOURIN *et* FRANC *frères.*

(Brevet d'invention du 6 août 1858. — N° 37,628).

Le procédé de MM. Tabourin et Franc frères est, à une très-légère modification près, le même que celui de Perkin, c'est-à-dire le traitement d'un sel d'aniline par le bichromate de potasse.

Ils emploient le chlorhydrate d'aniline (au lieu du sulfate) et le bichromate de potasse.

La modification principale consiste plutôt dans le mode de purification du violet brut.

M. Perkin, on l'a vu, enlève d'abord la résine par l'huile légère et dissout ensuite le produit purifié dans l'eau. Au contraire, MM. Tabourin et Franc frères traitent directement le produit brut par l'eau qui dissout la matière colorante violette et laisse insoluble la résine brune. Au violet Perkin, ainsi purifié, ils donnent le nom d'*indisine*.

Deux certificats d'addition se rattachant à ce brevet,

l'un du 20 *septembre* 1858, l'autre du 1er *mars* 1859, complètent la description du brevet principal, sans rien ajouter de nouveau.

La maison Alex. Franc et Cie vendait leur produit en solution sous le nom d'*indisine;* cette solution n'était autre que de l'aniléine dissoute à la faveur de l'acide tartrique. C'était un liquide rouge violacé, tenant en suspension un précipité floconneux et volumineux d'une couleur bleue-violette. Ce précipité se dissolvait en chauffant le liquide, ou en ajoutant de l'eau ou de l'alcool. Par cette dissolution, la liqueur devenait limpide et d'une couleur violette foncée. Outre l'aniléine, le produit de M. Alex. Franc et Cie renfermait un peu de baryte, d'acide chlorhydrique et d'acide tartrique (M. Krieg. — Voir le nota à la *Violett liquor*, page 38).

ANILINE ET EAU DE CHLORE.

Procédé de M. le Dr Bolley (1). — 1858.

Voici l'extrait du travail de M. Bolley, où il est question d'une manière assez vague de la préparation du violet d'aniline par l'eau de chlore.

« ..... Comme agent de réaction sur l'aniline, les chimistes ont employé depuis longtemps une solution de chlorure de chaux, et on a prétendu que le précipité bleu qui se forme tout d'abord n'avait pas de fixité. L'acide chromique agit absolument de même que le chlorure de chaux; la couleur de la liqueur dans laquelle est suspendue la matière colorante éliminée, a néanmoins une coloration moins caractéristique, le précipité lui-même, en raison de la couleur de la liqueur, ne paraît pas violet ou bleu, et le magma est plutôt brun rougeâtre.

« Je me suis assuré que quand on ajoute de l'eau de chlore (le chlorure de chaux m'ayant paru beaucoup moins propre à cet objet) à une solution fort étendue d'un

(1) *Schweiz. Polyt. Zeitschr.* 1858. T. III, p. 124.
Dingler's Polyt. Journal. Octobre 1858. T. CL, p. 123.
Traduction du *Technologiste.* 1859. T. 20, février.

sel d'aniline, mais en évitant un excès, que la couleur se transforme peu à peu en violet et est assez fixe. Elle vire davantage au rouge lorsqu'on rend la liqueur fortement acide et surtout lorsqu'on la chauffe.

« ..... La teinture avec cette matière ne présente pas de difficultés. Pour cela, la soie, préalablement imprégnée d'eau, est introduite dans une solution étendue d'aniline qu'on a un peu auparavant mélangée à une petite quantité d'eau de chlore (dont l'odeur, dans le cas où on n'en a pas versé en excès, disparaît à l'instant), et on abandonne pendant plusieurs heures la soie dans le bain. Une élévation de température favorise la précipitation de la matière colorante.

« Quant à la concentration de la solution d'aniline, à sa force et à la quantité de l'eau de chlore, je ne puis, pour le moment, présenter aucune indication précise, parce que la matière m'a fait défaut, mais je pense qu'il n'y aura aucune difficulté à trouver les rapports les plus convenables. Un fait, du reste, d'une grande importance pour le développement ultérieur de ce procédé de teinture, c'est que même les solutions étendues d'aniline fournissent encore des tons assez intenses, point intéressant pour l'industrie, car l'aniline sera toujours d'un prix élevé tant qu'on n'aura pas découvert de nouvelles sources ou de nouveaux moyens pour se la procurer. Avec le chromate de potasse et l'acide sulfurique, mes expériences ont présenté des résultats moins avantageux, parce que la couleur paraît toujours plus rouge et un peu plus terne que quand elle est produite par l'eau de chlore. Le violet que j'ai obtenu, de même que l'échantillon lyonnais, est bien plus fixe et solide à la lumière que le violet de campêche et d'orseille. »

Le violet d'aniline fut appliqué en France vers la fin de l'année 1858, par les maisons Kœchlin frères, Steinbach-Kœchlin et Dolfus-Mieg. Voici, à ce sujet, ce que nous lisons dans le *Répertoire de Chimie pure et appliquée*, — Livraison de janvier 1859. « Sur un nouveau violet pour teinture et impression. » — Depuis plus de deux mois, les maisons Kœchlin frères, Steinbach-Kœchlin et

Dolfus-Mieg, appliquent à la teinture des tissus une *nouvelle couleur violette* que les teinturiers de Sainte-Marie-aux-Mines emploient en teinture sur cotons filés huilés. Cette belle matière colorée se fabrique principalement en France, à Lyon, chez MM. Monnet et Dury, à la Guillotière. On en reçoit de Stuttgard et de Crefeld, dans un état de concentration et de pureté plus parfaites.

« L'origine de ce nouveau produit de teinture remonte à l'indication donnée par Runge de la réaction caractéristique du chlorure de chaux sur l'aniline qu'il colore en violet.

« Il serait difficile, ajoute M. Barreswill, signataire de l'article ci-dessus, d'établir entre les trois maisons de Mulhouse à laquelle peut appartenir une priorité de quelques jours. »

1859.

VIOLET D'ANILINE, dit HARMALINE.

Procédé de MM. MONNET *et* DURY, *de Lyon.*

(Brevet du 2 avril 1859. — N° 40,437. — Certificat d'addition du 23 août 1859).

MM. Monnet et Dury ne décrivent pas dans ce brevet la préparation d'une nouvelle substance, mais bien un nouveau procédé de séparation des matières colorantes dérivées des alcalis organiques en général.

Le procédé consiste à séparer ces matières colorantes en les précipitant de leur dissolution, au lieu d'évaporer les liqueurs dans lesquelles elles étaient contenues.

Cette précipitation se fait au moyen d'une addition de 1 1/2 pour 100 de potasse et de soude. Le précipité est ensuite lavé sur des filtres, puis séché à une douce chaleur.

Dans leur certificat d'addition du 23 août, MM. Monnet et Dury revendiquent l'application du procédé de séparation des matières colorantes provenant des alcalis organiques, décrit dans leur brevet principal pour la séparation des couleurs dérivées de l'huile de goudron, et décrit par M. Perkin et autres.

Ils ajoutent aussi à la potasse, la soude et l'ammoniaque comme corps destinés à précipiter les matières colorantes, et ils indiquent, comme étant aussi très-propres pour obtenir ces précipités, les substances suivantes :

Le protochlorure d'étain, les stannates alcalins, et en général tous les sels métalliques qui, en présence de l'eau, se dédoublent en sel acide et en sel basique ; ils font aussi remarquer que les sels d'aniline, en présence des sels de mercure, donnent un précipité rouge, tandis qu'en présence des sels d'antimoine, ils produisent un précipité violet-bleu.

ANILINE ET PERMANGANATE DE POTASSE.

Procédé de M. WILLIAMS (1) *(C.-H. Greville).*

(Patente anglaise, n° 1,000, du 30 avril 1859).

« On mélange les solutions aqueuses d'équivalents égaux de sulfate d'aniline (pouvant renfermer plus ou moins de sulfates de toluidine, de xylidine, de cumidine) et de *permanganate de potasse ;* il se fait un précipité renfermant des matières colorantes bleues, violettes ou pourpres, analogues à celles qui résultent de la réaction du bichromate de potasse sur un sel d'aniline, mais exempt des matières impures brunes auxquelles cette dernière réaction donne naissance. La couleur précipitée, lavée et desséchée, est traitée d'abord avec de l'essence légère de goudron de houille pour enlever quelques impuretés ; on la sèche ensuite de nouveau et on dissout enfin le principe colorant pur dans l'alcool.

« Pour la teinture, on mordance quelquefois les tissus qu'on veut teindre avec ces matières colorantes pour en modifier la teinte. — Pour l'impression, on concentre les liqueurs par l'évaporation et on épaissit à l'albumine. »

Dans la patente complète, M. Williams a ajouté le mode suivant de purification des violets bruts d'aniline :

« Quand on veut purifier les précipités bruts (obtenus

(1) *Repertory of Pat. Inv.* Janvier 1860, n° 70.

par les bichromates et les permanganates alcalins sur l'aniline ou ses homologues), on se sert de l'essence de térébenthine ou de la caoutchène. A cet effet, lorsque le précipité a été jeté sur le filtre et lavé jusqu'à ce que l'eau passe incolore, ou à peu de chose près, on le fait sécher et on le réduit en poudre, puis on verse dessus de l'essence de térébenthine ou de la caoutchène presque à la température bouillante; on fait digérer et on répète cette digestion tant que le dissolvant enlève des impuretés à la couleur contenue dans la poudre; on chasse ensuite ce dissolvant par la chaleur, et l'opération est terminée. »

SEL ACIDE D'ANILINE ET PEROXYDE DE MANGANÈSE. — *Violet-rouge.*

Procédé de M. KAY (*Richard-Dudgale*) (1).

(Patente anglaise, n° 1,155, du 7 mai 1859).

« L'aniline ou autre produit semblable est mélangé avec un acide, de manière à former un sel à base d'aniline. Un excès d'acide est préférable pour cela à une proportion neutre, et on obtient de bons résultats avec les acides acétique, chlorhydrique et sulfurique. Lorsqu'on fait usage de ce dernier acide, qui paraît réussir le mieux, on prend environ 50 p. d'aniline, qu'on mélange avec 40 p. d'acide sulfurique du poids spécifique de 1.85, étendu de 1,400 p. d'eau. Au composé ainsi obtenu, on ajoute 200 p. de peroxyde de manganèse et on chauffe le tout à 100° C., en agitant jusqu'à ce qu'il cesse de se former un précipité. Le produit liquide contenant la matière colorante en solution est séparé du précipité par le filtre, et ce précipité est mis en digestion dans l'acide sulfurique étendu, jusqu'à ce qu'il y ait dissolution de toute la matière colorante; après quoi on filtre cette dissolution. On combine alors ces solutions et on y ajoute de l'ammoniaque en quantité suffisante pour neutraliser

(1) *London Journal of Arts.* Janvier 1860, p. 29.

tout l'acide qu'elles contiennent, ce qui précipite la matière colorante avec le peroxyde de manganèse. Ce dernier précipité est séparé par le filtre, puis lavé et séché, et quand il est bien sec, on le fait digérer dans l'alcool, qui en dissout et en sépare la matière colorante des autres substances que renfermait le précipité.

« L'alcool peut être celui ordinaire ou celui de bois, ou un mélange des deux. C'est à cette matière colorante que j'ai donné le nom d'*harmaiine* (1).

« Au lieu de séparer la liqueur du précipité produit par l'action du peroxyde de manganèse sur la solution acide d'aniline ou autre produit analogue, on peut ajouter un alcali au mélange entier, aussitôt que l'oxydation est complète, de manière à précipiter toute la matière colorante qui reste en solution. — Le précipité tout entier ayant alors été séparé de la portion liquide, et lavé à plusieurs reprises avec de l'eau, peut être traité par l'alcool, de manière à dissoudre la matière colorante, ainsi qu'on l'a expliqué ci-dessus. — Lorsque cette matière colorante a été précipitée, comme on vient de le dire, la force de l'alcool qu'on emploie pour la dissoudre doit être beaucoup réduite, afin d'éviter qu'on ne dissolve une matière résineuse ou bitumineuse qui peut y être mélangée. A cet effet, l'alcool à 60° ou l'esprit de bois au même degré sont étendus avec environ 3 parties d'eau. »

(1) Ce nom d'*harmaline*, donné aussi au violet d'aniline par MM. Monnet et Dury, est mal choisi et ne peut être conservé; il a déjà été appliqué par M. Fr. Gœbel, et cela avec raison, à une matière colorante bien connue aujourd'hui, et qu'il a extraite des semences du *peganum harmala*, plante qui croît spontanément dans les steppes au-delà du Volga, sur le rivage septentrional de la mer Caspienne, dans le pays d'Astrakan, les steppes du Don et de la Crimée.

ANILINE OU SELS D'ANILINE ET CHLORE OU HYPOCHLORITES (1).

Procédé de MM. Beale (2) (J.-T.) *et* Kirkham (T.-N.)

(Patente anglaise, n° 1,205, du 13 mai 1859).

« Dans ce procédé, qui n'est autre que la mise en pratique des observations du Dr Bolley, de Zurich, MM. Beale et Kirkham traitent une solution acide ou un sel d'aniline par une solution de chlore, d'hypochlorite de chaux, ou autre hypochlorite, avec ou sans le concours de la chaleur. On obtient de cette manière des couleurs solides de différentes nuances, où les variations de nuances sont produites par des proportions en quantités diverses des ingrédients. — Indépendamment du pourpre et du lilas, on obtient encore des gris, des verts, des bleus et des rouges d'une grande beauté, couleurs qu'on peut faire varier de nuance par les procédés usuels de la teinture.

« Pour procéder, on prend un sel d'aniline, tel que l'azotate, le chlorhydrate, l'acétate ou autre, qu'on met en solution, ou bien une solution saturée d'aniline dans l'eau, et on y ajoute une quantité égale en volume d'acide acétique. — A cette solution acide d'aniline, on ajoute une solution de chlore ou quelque hypochlorite, tel que celui de chaux; il se produit alors un changement de couleur dans la solution, et le bain de teinture est préparé.

« En faisant varier la proportion et la force des liqueurs employées, on peut produire ainsi une grande variété de nuances. La liqueur ainsi préparée peut servir de bain de teinture à la manière ordinaire, pour teindre en bleu si l'on s'en sert immédiatement; mais si on la garde pendant quelques jours, elle teindra en lilas et en pourpre. Le bain, après l'épuisement d'une couleur, peut être employé successivement comme bain d'une autre couleur,

(1) *London Journ. Arts.* Décembre 1859, p. 357.

(2) Le *Chemical News* indique les noms comme suit : *Josna, Taylor* Beate et *Thomas, Nesham,* Kirkham.

D'après ce journal, la date de la patente est le 11 mai.

depuis les bleus, les violets et les lilas jusqu'aux couleurs ardoise, brun, paille, etc., par l'addition de plus ou moins de chlore ou d'hydrochlorite.

« Quand on prépare ces bains de teinture, il faut n'ajouter que le chlore ou l'hypochlorite qu'avec précaution et en petite quantité, jusqu'à ce qu'on ait obtenu la teinte ou la nuance exacte qu'on désire.

« Voici quelques exemples du mode le plus avantageux de produire ces couleurs, et des proportions qui conviennent le mieux :

« On prend un volume d'eau saturée d'aniline, et on y ajoute un volume d'acide acétique à 5°, et un volume d'hypochlorite de chaux du poids spécifique de 1.010. Il faut apporter beaucoup d'attention en ajoutant cet hypochlorite, afin de pouvoir produire les nuances particulières de bleu-violet qu'on désire, puisqu'on peut obtenir cette sorte de nuance d'intensité variable en augmentant ou diminuant la proportion de l'hypochlorite. Au bout de quelque temps, la liqueur deviendra lilas, et peut servir à teindre en couleur lilas de nuances diverses et dépendantes de la quantité d'hypochlorite de chaux et d'eau qui peuvent être mélangés à la couleur.

« Au lieu d'ajouter une solution de chlore ou d'hypochlorite de chaux à la liqueur, on peut faire passer à travers celle-ci un courant de chlore gazeux, en surveillant attentivement cette liqueur pendant ce passage, afin d'arrêter le courant de gaz aussitôt qu'on a produit l'effet désiré. Pour second exemple, on prendra un volume d'hydrochlorate d'aniline du poids spécifique de 1,010, on y ajoutera un volume semblable au sien d'acide acétique marquant 5°, et d'hypochlorite de chaux de 1,010, qu'on versera avec soin et par petites quantités à la fois, comme on l'a expliqué ci-dessus. Cette préparation teindra en bleu-violet, et au bout de quelque temps elle produira, comme dans le premier cas, des lilas dont l'intensité variera suivant la proportion et la force de l'acide, du chlore et de la quantité d'eau.

« Si on traite le nitrate ou autres sels d'aniline de la manière qui vient d'être expliquée, on a des nuances en-

core différentes. On peut obtenir des couleurs plus denses et propres à l'impression avec les sels d'aniline, en se servant de proportions plus fortes d'acide, de chlore ou d'hypochlorite.

« Les préparations de couleurs ci-dessus décrites sont applicables en particulier à la teinture de la soie en fils ou en tissus, sans emploi de mordants. Elles peuvent aussi être appliquées à la teinture des autres matières filamenteuses, et à cet effet on se sert de mordants dont le teinturier déterminera la nature et les proportions. »

SELS D'ANILINE ET PEROXYDE DE PLOMB (*Oxyde puce*).

Procédé de M. PRICE (D. S.) (1).

(Patente anglaise, n° 1,238, du 25 mai 1859. — Brevet français du 12 novembre 1859. — N° 42,827.)

Par ce procédé, M. Price prépare trois couleurs d'aniline, dont deux violettes, la *violine* (violet-bleu) et la *purpurine* (violet-rouge), — et une couleur rouge, la *roséine*.

Nous avons donné aux couleurs rouges, tome I, p 361, année 1859, la préparation de la *roséine*. Nous ne parlerons donc ici que de la *violine* et de la *purpurine*.

« Je propose, dit M. Price, de faire usage de sels d'aniline, de toluidine et de cumidine, et d'un mélange de ces bases, de concert avec le peroxyde de plomb, pour produire certaines matières colorantes propres à la teinture et à l'impression.

« Les matières colorantes que je produis ainsi embrassent diverses nuances de pourpre et d'aurore, et il en est trois principales que j'appelle respectivement *violine*, *purpurine* et *roséine*. Voici la manière de les préparer :

« VIOLINE OU POURPRE FONCÉ. — On prend un sel d'aniline, le sulfate par exemple, qu'on prépare ainsi que je vais le décrire. — A 1 équivalent d'aniline et à 2 équivalents d'acide sulfurique du poids spécifique de 1,850, on ajoute une quantité convenable d'eau, je suppose 20

(1) *Dingler's Polyt. Journal.* T. CLV, p. 306.

parties pour 1 d'aniline : on chauffe ce mélange presque jusqu'à 100° C., et on y ajoute 1 équivalent de peroxyde de plomb. On fait bouillir pendant quelque temps et on filtre la liqueur pendant qu'elle est chaude. Le liquide qui s'écoule a une couleur pourpre foncé et renferme la matière colorante avec un peu de matière résineuse et une portion de sulfate d'aniline.

« Afin d'obtenir la matière colorante pure contenue dans cette solution, on y ajoute un excès d'alcali caustique (potasse et soude), et on soumet à la distillation jusqu'à ce que la totalité ou à peu près de l'aniline ait été recouvrée. Le contenu de la cornue est alors jeté sur un filtre, et ce qui reste sur celui-ci est légèrement lavé avec l'eau et on le laisse égoutter. Pour purifier le précipité, qui consiste en matière colorante impure, on le fait bouillir avec de l'eau légèrement aiguisée d'acide tartrique, jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus de matière colorante, tandis que les impuretés restent sur le filtre. On concentre la liqueur acidule colorée en la faisant bouillir pour l'amener sous un plus petit volume. Pendant l'évaporation, il se sépare une nouvelle quantité de matière résineuse; on filtre alors cette liqueur qu'on peut employer comme bain de teinture.

« Purpurine. — Pour préparer la purpurine, on prend 2 équivalents d'aniline, 2 équivalents d'acide sulfurique du poids spécifique de 1,850. — On dissout dans environ 20 parties d'eau, on élève la température de la solution jusqu'au point d'ébullition, puis on ajoute 1 équivalent de peroxyde de plomb.

« On fait bouillir le mélange pendant une à deux heures, on filtre la solution pourpre pendant qu'elle est chaude, et on l'abandonne au repos jusqu'à ce qu'elle soit refroidie. Pendant le refroidissement, une portion de la matière se sépare sous forme floconneuse; on recueille ce précipité, on le lave légèrement à l'eau, et on le laisse égoutter. Alors on le fait bouillir avec de l'eau légèrement aiguisée d'acide tartrique, et on termine l'opération ainsi qu'on l'a décrit pour la violine. La liqueur qui a filtré est rendue alcaline par une addition de potasse ou de

soude caustique, et on distille jusqu'à ce que la totalité ou à peu près de l'aniline ait été recouvrée. Le résidu qui reste dans la cornue est recueilli sur un filtre et traité de la manière déjà décrite. »

FABRICATION D'UNE COULEUR PENSÉE.

Procédé de M. DIEUDONNÉ.

(Brevet d'invention du 8 août 1859. — N° 41,838).

« Le violet préparé par M. Perkin n'est pas homogène, il est composé de plusieurs substances jouissant de propriétés différentes. M. Dieudonné parvient à les séparer et à obtenir une nouvelle nuance pensée. Voici comment il opère : il prend du violet préparé par M. Perkin, et verse cette teinture dans une assez grande quantité d'eau bouillante, afin d'étendre la liqueur et de précipiter les quelques traces de goudron ou de résines qui souillent encore la teinture ; il filtre la liqueur étendue pour en séparer les dépôts et précipités formés, il la concentre et la laisse ensuite se refroidir. Il se forme alors un dépôt qui est dissous dans l'eau chaude, mais qui se précipite lorsque la dissolution est concentrée et refroidie ; l'inventeur filtre alors la liqueur recueillie sur le filtre, et obtient une poudre brune qui, reprise par un dissolvant, le colore en une belle couleur pensée.

VIOLETT LIQUOR, OU LIQUEUR VIOLETTE.

Sous ce nom, on vendait en Allemagne, il y a quelques années (en 1859-1860), un produit d'origine anglaise et qui renfermait des dérivés colorés de l'aniline.

« D'après M. Krieg (1), coloriste à Prague, la *violett liquor* est un liquide d'un bleu-violet foncé, d'une odeur spiritueuse forte, dans laquelle on pouvait distinguer celle de la créosote, d'une réaction tout à fait neutre, d'une densité de 0,840. Une petite quantité de liqueur

(1) M. Krieg (*Theor. et Prakt., Ann. von Aniline*, p 72). *Moniteur scientifique*. E. Kopp. T. II. 92e liv. Octobre 1860.

évaporée sur du verre ou de la porcelaine laisse un résidu présentant un lustre bronzé métallique magnifique par réflexion, et d'une nuance violette par transmission. — 100 parties de liqueur donnèrent à la distillation 95,478 0/0 d'esprit de bois de 0,827 de densité, en renfermant par conséquent 3,66 d'eau. Le résidu coloré formait 4,522 p. 100.

« Ce résidu se redissolvait dans de l'eau bouillante, mais plus facilement dans l'alcool. En lui faisant subir la distillation sèche, il laisse beaucoup de charbon et donne comme produit volatil une huile brune dans laquelle il est facile de constater la présence de l'aniline.

« Le charbon inciné ne laisse pas de cendres, d'où il résulte que la *violett liquor* n'est autre chose que de l'aniléine pure dissoute dans l'esprit de bois. »

1860.

SEL D'ANILINE ET CHLORURE DE CHAUX.

Procédé de MM. DEPOUILLY *et* LAUTH.

(Brevet d'invention du 19 janvier 1860. — N° 44,930).

MM. Depouilly et Lauth décrivent un procédé de fabrication d'une matière colorante stable violette, et résultant de l'action du chlorure de chaux sur un sel d'aniline, et la formation d'une matière rouge produite par la décomposition des sels d'aniline par la chaleur.

Pour obtenir le produit colorant violet, on se sert d'une solution d'un sel d'aniline, et on la traite par une solution de chlorure de chaux : les premières gouttes de chlorure déterminent une coloration violette, et si l'on continue l'addition de ce produit, on observe la formation d'un précipité violet foncé qui constitue la matière colorante presque à l'état de pureté : on la recueille, la lave à l'eau légèrement acidulée, et quand les eaux de lavage sont incolores, on recueille le précipité sur un filtre, et on le laisse égoutter. Ensuite, on le traite par un acide concentré, l'acide sulfurique par exemple, et quand la dissolution est effectuée, on précipite le produit par une grande quantité d'eau ou par de l'eau alcaline.

Le produit ainsi obtenu est alors assez pur pour être livré au commerce. Pour les usages de teinture et d'impression, on peut faire avec ce produit des dissolutions alcooliques, acides ou aqueuses, selon la nature de l'industrie et la pureté qu'elle exige.

PRÉPARATION D'UNE MATIÈRE CHIMIQUE, DITE ANILINE.

Procédé de M. NOROY.

(Brevet d'invention du 3 février 1860. — N° 43,791).

Pour obtenir la matière colorante violette dite *aniline*, M. Noroy chauffe ensemble, dans les proportions ci-dessous mentionnées, les matières suivantes :

1° Du chlorostannate d'aniline ;
2° 50 parties de deutochlorure d'étain;
3° 50 parties de chlorate de potasse.

Lorsque le tout a été porté jusqu'à un point voisin de l'ébullition, on ajoute du chlorure de chaux; à ce moment la couleur violette se produit; on laisse refroidir la matière, et il ne reste plus, pour obtenir cette matière pure, que de la soumettre à des lavages.

ANILINE ET EAU DE CHLORE (1).

***Patente anglaise provisoire, prise au nom de M.* R. SMITH, *le* 15 *mars* 1860. — N° 1,599.**

M R. Smith, agent de patentes, dit qu'il a reçu *communication* du procédé suivant qu'il fait patenter.

« On prépare une solution saturée d'aniline, de toluidine ou de cumidine dans l'eau, agitant ce mélange et filtrant. — A cette solution plus ou moins étendue, on ajoute une solution saturée de chlore dans l'eau, dans des proportions qui varient suivant la couleur qu'on veut

(1) *Newton's London Journal of Arts.* Avril 1861, p. 224.
Moniteur scientifique. E. Kopp. T. III. 106e liv.
Rapport de M. Hofmann sur l'Exposition de Londres de 1862.

obtenir, à savoir, de 1 à 3 éq. de chlore pour 1 éq. de la base ou des bases. Cette solution de chlore a toutefois besoin d'être étendue d'eau avant de s'en servir. Plus est forte la proportion de cette eau, plus la couleur vire au rouge.

« On abandonne ces solutions au repos pendant douze heures, au bout desquelles on complète l'opération par l'addition d'une solution alcaline. Le précipité qui se forme ainsi est jeté sur un filtre, lavé à l'eau froide et séché avec soin à 100° C.; ou bien, on peut le faire digérer dans l'alcool de vin ou l'alcool méthylique pendant vingt-quatre heures, puis évaporer à siccité en recueillant l'alcool.

« Dans l'un ou l'autre cas, le précipité doit être mis en digestion dans du naphte minéral, jusqu'à ce que celui-ci ait enlevé toute la portion soluble qui s'y trouve contenue. Cette portion soluble consiste en une matière colorante rougeâtre, avec des substances de nature goudronneuse ou autres matières impures, et ce qui reste sans se dissoudre est la matière colorante désirée qui, lorsqu'elle est solide, présente une couleur bronzée, ressemblant à celle qu'on obtient de l'aniline avec les chromates, mais affectant ordinairement une couleur plus rouge. On fait sécher à 100°, pour évaporer tout le naphte, puis digérer dans un alcool pour obtenir une solution saturée, qui est propre à la teinture ou à l'impression. »

Patente anglaise complète, prise le 17 *août* 1860. — N° 1,990.

Ladite patente complète contient les additions suivantes à la patente provisoire ci-dessus décrite :

« ..... En dissolvant dans l'eau pour faire la solution de chlore, 2 0/0 environ de sulfate de soude, on obtient, après saturation, une solution qui contient de l'acide hypochloreux, du chlorure de sodium et du bisulfate de soude.

« Le premier agit comme le chlore libre, et la présence du bisulfate permet d'employer des vases en plomb à ces opérations.

« On laisse le mélange digérer pendant douze heures, on recueille le précipité noir qui s'est formé, on lave sur le filtre et on purifie ainsi qu'il suit :

Le précipité lavé est mélangé intimement à une solution de soude caustique contenant 5 0/0 de soude, et après deux heures, on filtre encore et on lave. Ce précipité est bouilli avec de l'eau jusqu'à dissolution de la matière colorante; on filtre chaud, et à la liqueur claire on ajoute une petite quantité de chlorure de calcium pour séparer la matière colorante qui est enfin recueillie sur un filtre, lavée à l'eau froide jusqu'à ce que cette eau prenne une couleur violette; la matière, alors pure, est séchée, dissoute dans l'esprit de bois et employée ainsi à la teinture ou à l'impression.

« La couleur a la même nuance que celle produite par les chromates, manganates, etc. Elle a aussi les mêmes propriétés, mais elle est plus vive. »

PRÉPARATION IMMÉDIATE ET SANS ÉPURATION ULTÉRIEURE D'UNE SUBSTANCE COLORANTE PURE DE NUANCE VIOLETTE TIRÉE DE L'ANILINE.

Procédé de M. COBLENZ.

(Brevet d'invention du 23 mars 1860 — N° 44,446).

Le point important de ce nouveau mode de préparation de ladite nuance violette réside surtout dans l'action rapide des réactifs et dans la formation immédiate de la nuance, ce qui permet d'obtenir un produit très-pur qui n'a pas besoin de subir de préparations.

Cette nuance est obtenue par l'action de l'hypochlorite de chaux, de soude ou de potasse sur l'aniline. Voici comment on opère : on prépare une dissolution pure d'aniline, puis une dissolution d'eau de javelle ou d'un autre hypochlorite, puis on mélange *brusquement* les deux dissolutions, on brasse le liquide pendant quelques minutes, et la réaction est terminée; il suffit alors de recueillir la teinture ainsi formée et de s'en servir comme à l'ordinaire.

POURPRE D'ANILINE.

Procédé de MM. Dale (John) *et* H. Caro, *de Manchester* (1).

(Patente anglaise, n° 1,307, du 26 mai 1860).

Ces chimistes prennent un sel neutre d'aniline, par exemple, un équivalent de sulfate, de nitrate, de chlorure ou d'acétate d'aniline, et 6 équivalents de perchlorure de cuivre, ou un mélange contenant 6 équivalents d'un sel soluble de cuivre, comme le sulfate, le nitrate, le chlorure ou l'acétate, et 6 à 12 équivalents d'un chlorure alcalin. — Ces sels sont dissous dans 30 p. d'eau pour 1 d'aniline, et en portant à l'ébullition, il se forme un précipité de couleur très-foncée contenant la matière colorante pourpre; on recueille ce précipité sur un filtre, on le lave avec une solution faible d'alcali ou d'un carbonate alcalin, jusqu'à ce que la liqueur de lavage ne renferme plus de chlorures. — L'eau chaude extrait ensuite la couleur pourpre, que l'on concentre ensuite par évaporation, ou bien on en précipite la matière par l'addition d'une petite quantité d'un alcali. On redissout dans un alcool, et la couleur est prête pour la teinture ou l'impression.

Le reste du précipité noir, insoluble dans l'eau bouillante, est séché à 100°, et traité à plusieurs reprises par l'alcool étendu et bouillant, ou l'esprit de bois de 0,95 de densité, jusqu'à ce que toute la matière pourpre soit dissoute. — La solution est chauffée dans un alambic pour en chasser tout l'alcool, puis on rend la solution légèrement alcaline, et on précipite la matière par un alcali. Le précipité jeté sur un filtre, séché à 100°, et redissous dans un alcool concentré, est propre aux applications.

Ce procédé a été exploité par la maison Robert's, Dale et Cie, de Manchester.

Mentionnons le moyen suivant proposé par M. Dale

(1) *Chemical News*. 1861, n° 61, février, p. 79.

jeune (1) pour fixer sur coton les matières colorantes violettes de l'aniline. Il prépare les tissus avec une solution de matière colorante et de tannin, puis il les fait passer dans un bain de tartre émétique. L'affinité de ces substances pour l'antimoine détermine leur fixage.

PRÉPARATION DU VIOLET D'ANILINE PAR LE PRUSSIATE ROUGE.

Patente anglaise prise sous le nom de M. RICHARD SMITH (2) (*agent de patentes*), *le* 11 *août* 1860. — N° 1,945.

« On mélange équivalents égaux de sulfate ou de chlorhydrate d'aniline et de prussiate rouge de potasse, dissous dans chacun 10 parties d'eau. On fait bouillir pendant 1/2 heure; il se dégage de l'acide cyanhydrique, et en abandonnant le tout pendant 24 à 28 heures, il se forme un précipité de couleur foncée, renfermant le violet d'aniline, une matière brune et du bleu de Prusse; les eaux-mères contiennent du prussiate jaune de potasse.

« Le précipité recueilli sur un filtre, lavé avec de l'eau froide, est desséché à 100°, épuisé par du naphte minéral qui dissout la matière brune, desséché de nouveau, puis traité par de l'esprit de bois, qui dissout le violet d'aniline. Cette solution est distillée si l'on veut obtenir la matière colorante à l'état sec. »

M. E. Kopp (3) avait déjà indiqué l'action du cyanure rouge sur les sels d'aniline et avait cherché à en tirer parti pour produire directement sur calicot des impressions en couleur d'aniline.

(Voir, aux *couleurs bleues* (chapitre II), un semblable procédé de M. E. Kopp pour produire du *bleu d'aniline.*)

(1) *Notice sur les fabriques de produits chimiques du Lancashire méridional.*
Moniteur scientifique. T. IV. 137e liv. Septembre 1862, p. 561.

(2) *Newton's London, Journal of Arts.* Avril 1861, p. 224.
Moniteur scientifique. E. Kopp. T. III. 1861. 106e liv.

(3) E. Kopp, *Répertoire de Chimie appliquée.* T. IV, p. 274.

ANILINE ET PERCHLORURE D'ANTIMOINE.

VIOLET D'ANILINE.

Procédé de M. J.-J. Coleman (1).

On produit un violet en se servant d'aniline seule ou à l'état de sel, avec du perchlorure d'antimoine. On mélange peu à peu équivalent à équivalent, on fait bouillir pendant une heure et on traite le produit par l'eau qui dissout les impuretés solubles. Le résidu qui renferme la matière colorante est recueilli et traité par l'acide sulfurique concentré qui le dissout en donnant une liqueur bleu foncé. Alors on ajoute de l'eau qui précipite la matière colorante en partie purifiée; on jette sur un filtre, on lave et on fait sécher à 100° C. La poudre noire bleuâtre ainsi obtenue est bouillie à plusieurs reprises dans la benzine ou l'essence de térébenthine qui dissolvent les impuretés résineuses. Enfin, le précipité est séché et traité par l'alcool ou l'esprit de bois qui dissolvent la matière colorante.

1861.

VIOLET D'ANILINE.

Procédé de MM. Girard *et* De Laire (2).

(Brevet d'invention du 2 janvier 1861. — N° 48,033). — Voir le nota — aux couleurs bleues d'aniline — même brevet.

On prend de l'aniline et on la transforme en rouge d'aniline. On purifie la matière colorante rouge obtenue,

(1) Nous ferons remarquer que l'emploi du perchlorure d'antimoine a déjà été breveté en Angleterre, comme moyen de produire du rouge d'aniline, à la date du 11 août 1860. — Tome I, p. 381.

Nous ignorons la date de ce procédé de M. J.-J. Coleman.

(2) *Repertory of Patent. Invent.* Nov. 1861, p. 384.

Le nom de M. De Laire ne paraît pas dans la patente prise en Angleterre, « parce que, au moment où cette patente a été prise, M. De Laire était malade et incapable de venir en Angleterre. » (Procès du bleu d'aniline en Angleterre, Renard contre Levinstein.)

et on la mêle avec une nouvelle quantité d'aniline. Les proportions qu'on emploie de préférence sont à peu près parties égales d'aniline et de rouge d'aniline. Le mélange est soumis pendant plusieurs heures à une température aussi voisine que possible de 165 degrés centigrades. La matière, devenue violette, est mise en ébullition avec de l'eau et de l'acide chlorhydrique (10 parties d'acide pour 90 d'eau); l'excès d'aniline et de matière rouge non transformées, est dissous, et il reste un résidu violet.

Ce résidu est soluble dans l'alcool, l'acide acétique, l'esprit de bois et l'eau bouillante, légèrement acidulée par l'acide acétique; toutes ces dissolutions peuvent servir directement à la teinture en violet.

D'après la description du *Moniteur scientifique* (t. 7, p. 4), on chauffe 2 kilog. de chlorhydrate de rosaniline, et 2 à 4 kilog. d'aniline du commerce, pendant 4 heures, à une température de 150 à 160°, dans une cornue de fer. La masse fondue est versée dans une capsule émaillée et épuisée par de l'acide chlorhydrique étendu. On lave ensuite à l'eau et on sèche.

Au lieu de préparer d'abord une couleur rouge qu'on purifie ensuite, on obtient le même résultat en traitant l'aniline par les réactifs employés ordinairement pour la convertir en matière rouge, mais en employant un excès d'aniline, de façon que la première action convertisse une partie de l'aniline en couleur rouge, puis qu'en soutenant la température, l'excès d'aniline convertisse la couleur rouge en couleur violette.

Dans tous les cas, le premier procédé paraît mériter la préférence.

PRODUCTION ET FABRICATION DU VIOLET D'ANILINE APPLICABLE A LA TEINTURE.

Procédé de M. GUIGON.

(Brevet du 30 mai 1861. — N° 49,715).

Ce violet est obtenu en faisant passer un courant de gax oxydant à travers l'aniline, un oxyde d'azote, par

exemple. Cet oxyde transforme peu à peu l'aniline en matière colorante, qui est alors traitée par un acide, tel que l'acide chlorhydrique ou acétique ; ainsi préparée, cette matière peut servir pour bain de teinture.

M. Guigon a pris le même jour, le 30 mai 1861, un autre brevet sous le n° 49,714 et le titre de *Production et fabrication des jaune et orange d'aniline applicable à la teinture*. Le procédé de fabrication de cette couleur jaune ou orange est le même que le procédé précédent; il n'en diffère que sous le rapport de la durée des opérations et sur la quantité des matières employées.

FABRICATION DES MATIÈRES TINCTORIALES DÉRIVÉES DE L'INALINE.

Procédé de M. Menier.

(Brevet de 15 ans du 8 juin 1861. — N° 50,006).

« En faisant réagir sur l'*inaline* des agents chimiques analogues à ceux qu'on emploie avec l'aniline, on obtient des substances colorantes, mais différentes de celles obtenues avec l'aniline; ainsi, nous avons vu que l'inaline chauffée avec du bichlorure d'étain anhydre donne du violet, qui tourne au bleu foncé en continuant l'ébullition. Le but du présent titre est de revendiquer les nouvelles matières colorantes dérivées de l'inaline, comme par exemple le violet et le bleu qu'on obtient en faisant bouillir l'inaline avec le bichlorure d'étain anhydre jusqu'à la teinte désirée et la teinte ultimée.

« Voici les proportions des matières employées pour obtenir ce produit :

1 partie d'inaline.
1/2 ou 1/3 de bichlorure d'étain.

« Ces matières sont mélangées et chauffées ensemble sous la pression atmosphérique. »

(Voir la préparation de l'inaline, au chapitre II du livre cinquième. Tome I, page 324.)

VIOLET DE MULHOUSE.

Procédé de MM. GUSTAVE SCHÆFFER *et* CHARLES GROS-RENAUD (1). — *Juin* 1861.

Pour obtenir ce violet, on prend, d'après ces chimistes :

Eau.	1 litre.
Gomme-laque blanche en poudre. . .	100 gr.
Cristaux de carbonate de soude. . .	30
Solution d'azaléine (faite avec 125 gr. azaléine, 1/2 eau, 1/2 litre alcool).	100

On chauffe pendant 3/4 d'heure et en s'arrangeant de manière à ce que le volume final du liquide ne soit pas moindre de 375 cent. cubes (3/8 de litre). On épaissit le liquide en ajoutant 1/4 de litre de mucilage de gomme adragante. Cette couleur se laisse parfaitement imprimer sur calicot et présente une belle nuance.

En chauffant de la gomme-laque directement avec une solution d'azaléine, en prenant la précaution de ne point laisser se carboniser la masse fondue qu'on obtient à la fin de l'opération, il se produit également une magnifique couleur violette.

Observation de M. Ach. Bulard (2). — A propos du bleu et du violet dits de Mulhouse, obtenus par l'action réductrice de la gomme-laque sur les azaléines, nous rappelons l'observation faite par M. Bulard, chimiste très-distingué, ancien coloriste de la maison veuve Godefroy, de Puteaux, et attaché actuellement à une maison importante de teinture sur laine de Suresnes.

M. Bulard a fait remarquer que certaines gommes, entre autres la gomme Sénégal, jouissent de la propriété de faire virer au violet les couleurs fuchsine épaissies avec elles, lorsqu'on conserve quelque temps le mélange. Cet effet est probablement analogue à celui que produit

(1) Voir, chapitre II, la notice sur le *bleu de Mulhouse*, avec les renvois qui l'accompagnent.

(2) *Répertoire de Chimie appliquée*. T. 5, p. 169.

sur l'azaléine une solution de gomme-laque; il est dû à une altération progressive de la rosaniline. Nous aurons d'ailleurs, au Livre 10, comprenant les applications des couleurs d'aniline à la teinture et à l'impression, à revenir sur l'étude sérieuse faite par M. Ach. Bulard, sur le fait signalé ci-dessus.

VIOLET D'ANILINE.

Diverses réactions indiquées par M. Ch. Lauth (1).— 1861.

« ..... *L'acide arsénique* donne naissance, avec l'aniline, à un violet d'une très-grande richesse, soluble dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique, etc., en donnant des solutions d'un violet-bleu d'une pureté qui ne laisse rien à désirer, mais sans solidité à l'air. »

Voir, chapitre I du présent livre, tome I, p. 389, les réactions de l'acide iodique étendu de 4 à 5 fois son volume d'eau sur l'aniline, et celle de l'iodate de potasse sur le chlorhydrate d'aniline, réactions indiquées par M. Lauth, comme donnant du violet avant d'arriver au rouge.

1862.

VIOLET D'ANILINE FONCÉ.

Procédé de M. E. C. Nicholson (2).

(Patente anglaise, n° 147, du 20 janvier 1862).

Ce procédé consiste à chauffer avec soin du rouge d'aniline dans des appareils convenables, à une température de 200° à 215° C. La substance prend vite l'apparence d'une masse foncée demi-solide : la transformation de la couleur rouge en la matière de nuance foncée est accompagnée d'un dégagement d'ammoniaque. Cette masse, étant épuisée par l'acide acétique, fournit une solution d'un violet très-riche, qu'on n'a qu'à étendre d'alcool pour obtenir une solution colorée d'une force tinctoriale convenable pour les applications industrielles.

(1) *Le Technologiste*. Novembre 1861.
(2) Rapport de M. Hofmann sur l'Exposition de Londres de 1862.

MATIÈRE COLORANTE VIOLETTE AU MOYEN DU CHLORHYDRATE D'ANILINE.

Procédé de M. Delvaux.

(Brevet d'invention du 28 mars 1862. — N° 53,534).

« On sait que le chlorhydrate d'aniline, chauffé avec du sable à une température de 200° à 220°, donne une matière colorante rouge mélangée d'un peu de violet; si on élève un peu plus la température et qu'on la maintienne entre 270 et 300°, la réaction change, il se forme une matière violette.

« Pour séparer cette couleur du rouge qui s'est formé au commencement de l'opération, on traite le mélange par de l'eau qui dissout la matière rouge ; la matière violette reste sur le filtre. On la dissout alors dans de l'alcool, et on la précipite de sa solution en ajoutant de l'eau et de l'acide chlorhydrique; si on veut l'avoir en dissolution, il suffit de la reprendre par de l'alcool.

Certificat d'addition du 10 *octobre* 1862, *se rattachant au brevet n°* 53,534.

Dans le brevet ci-dessus, le sable employé n'agit que comme corps inerte pour obtenir la séparation du sel d'aniline. Aussi, on peut remplacer ce sable par du minerai de fer, de l'oxyde de fer, de l'oxyde de manganèse. Dans ce cas, la température n'a pas besoin d'être aussi élevée, une température de 170° suffit pour obtenir la réaction.

VIOLET OBTENU AVEC LE TANNATE DE ROSANILINE.

Procédé de M. E. Kopp (1). — Juillet 1862.

« L'une des réactions les plus curieuses du tannate de rosaniline est celle qu'elle offre avec l'esprit de bois brut

(1) *Répertoire de Chimie.* T. IV, p. 257.
Les violets de M. E. Kopp ont été obtenus par lui vers la fin de l'année 1860, lorsqu'il s'occupait des recherches sur les dérivés colorés de l'aniline, pour la rédaction de son *Memoire sur les rouges d'aniline.* — (Brevet du 13 juin 1861. — N° 49,999).

du commerce, sous l'influence d'une très-petite quantité d'acides minéraux (hydrochlorique, nitrique, sulfurique).

« En broyant le tannate de rosaniline avec 3 à 4 fois son poids d'esprit de bois brut, on obtient une liqueur épaisse, d'un rouge carminé le plus intense ; en ajoutant ensuite 1/20 à 1/10 du volume de l'esprit de bois d'acide chlorhydrique ou d'acide nitrique (ou mieux encore de l'alcool saturé à froid de gaz chlorhydrique, cette dissolution ne devenant pas noire, comme cela arrive très-rapidement avec l'esprit de bois brut saturé de gaz chlorhydrique), la nuance rouge passe successivement au violet de plus en plus bleuâtre, et finit même par devenir d'un bleu presque pur.

« On peut arrêter la transformation à un moment donné et obtenir ainsi à volonté un violet plus ou moins rougeâtre ou bleuâtre. Pour cela, on n'a qu'à acidifier d'avance l'esprit de bois et n'en ajouter que de petites portions à la fois au tannate de rosaniline, en continuant chaque fois à broyer et à remuer le mélange jusqu'à ce qu'il soit redevenu sec.

« Le violet ainsi produit présente, lorsqu'il est sec, des reflets cuivrés et dorés métalliques extrêmement brillants; si la nuance est encore trop rougeâtre, on ajoute une nouvelle portion d'esprit de bois acidifié, on broie et on remue jusqu'à ce que le mélange soit de nouveau arrivé à siccité, ce qui a lieu dans un laps de temps très-court.

« En ajoutant de prime-abord une proportion plus forte d'esprit de bois et d'acide, on obtient immédiatement un violet très-bleuâtre, surtout en chauffant légèrement le mélange.

« Il faut cependant éviter l'emploi d'une température trop élevée, les nuances perdant facilement de leur pureté et de leur éclat.

« Les violets et bleus d'aniline ainsi obtenus sont presque insolubles dans l'eau, aussi peut-on leur enlever par des lavages à l'eau froide la petite quantité d'acide qu'ils renferment après leur préparation.

« Si l'on veut obtenir ces matières colorantes à l'état

de pâte, on n'a qu'à ajouter à la couleur sèche, de l'alcool ou de l'esprit de bois pour la dissoudre, ou du moins pour la gonfler, puis de l'eau renfermant un peu de carbonate de soude. La matière violette ou bleue se coagule en gros flocons très-volumineux qu'on recueille sur un filtre.

« Pour la teinture de la soie ou de la laine, on dissout ces violets ou ces bleus dans l'alcool ou l'esprit de bois, et l'on étend la solution d'eau tiède; une partie de la matière colorante se précipite à la vérité dans le bain, mais dans un tel état de division, qu'elle se combine cependant très-faiblement à la fibre textile. En teignant dans le même bain violet successivement de petites portions de soie, on remarque que les premières flottes présentent une teinte violacée plus rougeâtre, et les dernières une teinte violacée plus bleuâtre. Ce fait semble démontrer que la matière colorante violette est un mélange de bleu et de rouge ou de rouge violacé, et que ces derniers mélanges se combinent plus facilement avec la soie que la matière colorante bleue, et sont plus facilement solubles dans les dissolvants. — Pour l'impression, on dissout les violets et bleus dans l'acide acétique; on épaissit la solution, on imprime, on fait sécher, on vaporise, et enfin on lave. »

VIOLET D'ANILINE SOLUBLE.

Procédé de M. Pierre CLAVEL (1).

(Brevet d'invention du 30 septembre 1862. — N° 55,738).

Le but de ce traitement du violet qu'on extrait des essences du goudron est de le rendre soluble dans l'eau. En conséquence, la matière violette est placée dans un vase convenable, et on verse dessus par petite quantité à la fois, de l'acide sulfurique fumant de Nordhausen, qui en opère la solution au moyen d'une agitation continue. Après un repos d'une demi-heure, afin de compléter la saturation, la solution est versée avec précaution

(1) *Chemical News.* 1864. 13 février, p. 28. — La description française est signée du 28 septembre.

dans une capsule de porcelaine ou dans un vase en fer émaillé dans lequel on a préalablement introduit de l'eau qu'on a portée à la température de 90° à 100° C. Le tout est ensuite exposé pendant quelques minutes à l'action d'un courant de vapeur, puis on le laisse refroidir.

On opère alors la précipitation de la couleur violette par une addition de chlorure de sodium ou une terre alcaline, puis la masse est chauffée de nouveau par un courant de vapeur, et maintenue en ébullition durant une demi-heure. Pendant cette opération, toute la matière colorante est précipitée; on la recueille sur un filtre et on la lave à l'eau froide, jusqu'à ce que toute trace d'acide ou d'alcali ait disparu. Le produit ainsi obtenu est entièrement soluble dans l'eau chaude et peut être employé à la manière ordinaire à la teinture et à l'impression.

1863.

BLEU DAHLIA OU VIOLET D'ÉTHYLE OU *Violet* HOFMANN.

Procédé de M. A.-W. HOFMANN.

(Patente anglaise du 22 mai 1863. — N° (?). — Brevet français du 11 juillet 1863. — N° 59,309).

On prend 1 partie en poids de rosaniline ou d'un de ses sels, 3 parties d'iodure d'éthyle et 3 parties d'esprit de bois ou d'alcool concentrés à 90°, et on chauffe ces substances ensemble dans un vase clos convenablement, soit de verre, soit de métal, susceptible de résister à la pression déterminée par une température de 100° qu'on soutient pendant trois à quatre heures, ou jusqu'à ce que la totalité de la substance de la rosaniline soit convertie en une substance colorante nouvelle. Alors on laisse refroidir et on dissout la masse sirupeuse dans l'esprit de bois ou d'alcool, et c'est cette solution qu'on emploie à la teinture et à l'impression, de la même manière qu'on applique les couleurs ordinaires de l'aniline.

Pour recouvrer l'iode, qui est une matière d'un prix assez élevé, on prend le produit soit avant, soit après l'avoir fait dissoudre dans l'alcool, et on le fait bouillir

avec un alcali; on obtient ainsi la base de la nouvelle couleur dans la portion insoluble, tandis que l'iode est tenu en solution à l'état d'iodure soluble. On lave cette base pour la débarrasser de tous les sels, on la dissout avec un autre acide, par exemple l'acide chlorhydrique, dans l'alcool, et on se sert de cette solution alcoolique de la manière qu'on vient de dire. — On peut remplacer l'acide chlorhydrique et l'alcool par l'acide acétique et l'eau, et employer cette solution à la teinture et à l'impression. — A l'aide du procédé décrit, on produit une matière colorante nouvelle qui teint la soie et la laine en un beau violet, ou bleu-violet ou violet-rouge. — Au lieu de l'iodure d'éthyle, on peut se servir des iodures de méthyle, d'amyle, de propyle-capryle, ou des bromures d'éthyle, de méthyle, d'amyle, de propyle-capryle, mais avec moins d'avantage attendu qu'ils sont plus dispendieux.

VIOLET HOFMANN SOLUBLE DANS L'EAU.

Procédé de M. F. DUPREY. (*Voir aux additions.*)

(Brevet du 6 octobre 1866. — N° 73,074).

Nous venons de voir que le violet Hofmann est insoluble dans l'eau. Pour le rendre soluble dans ce liquide, M. Duprey le décompose par un excès de soude caustique bouillante; la base du violet est ainsi isolée, puis redissoute dans l'acide dont on veut préparer le sel.

La matière ainsi obtenue est complétement soluble dans l'eau, et est précipitée de sa solution au moyen du sel marin ou du sulfate de soude; elle se présente alors avec l'aspect métallique et vert doré des couleurs d'aniline.

VIOLETS DE MAUVÉINE.

Procédé de M. W.-H. PERKIN.

(Patente anglaise du 6 novembre 1863. — Brevet français du 12 décembre 1863. — N° 61,129).

M. Perkin prépare ses violets de mauvéine en traitant à chaud (à 100°) la *mauvéine* (base découverte par lui,

on le sait, dans les violets au chromate) par des iodure, bromure et chlorure d'un radical alcoolique quelconque, et particulièrement par l'iodure d'éthyle, — parties égales de mauvéine et d'éther iodhydrique.

Il distille pour retirer l'excès d'iodure, et traite le résidu insoluble par 16 à 20 fois son poids d'alcool, — fait reposer 24 heures le mélange et filtre. La matière rouge pourpre ainsi obtenue est propre à la teinture.

Pour obtenir des nuances violettes ou plus bleues, il dissout la matière rouge pourpre ci-dessus dans l'alcool, la précipite par une solution alcaline faible, traite à chaud par un acide acétique ou chlorhydrique, le précipité obtenu, le reprécipite par un alcali faible, le lave et le dissout dans l'alcool pour l'emploi.

1864.

COULEURS POURPRES ET LILAS.

Procédé de M. G. Philipps.

(Brevet français du 28 janvier 1864. — N° 61,707).

On prend 300 parties de couperose verte et 100 parties d'aniline ou de ses homologues, et on y ajoute 40 parties d'hypochlorite de chaux dissous dans l'eau. — On dissout d'abord l'aniline et le sel de fer dans l'eau chaude, et dans la solution refroidie on ajoute l'hypochlorite. Le tout est alors porté et maintenu à une température de 100° C. pendant 1 à 4 heures, suivant la nuance à obtenir. La nuance produite dépendra aussi de la proportion centésimale de l'hypochlorite, et par conséquent en en faisant varier la quantité, on modifie cette nuance, et en outre la durée de l'ébullition dépend aussi de la quantité de tel hypochlorite qu'on emploie dans l'opération.

La couleur ainsi obtenue est soluble dans l'eau, et après avoir été filtrée, est propre à monter le bain de teinture. Elle teint la soie, le coton et autres matières en lilas ou en pourpre solide, suivant le cas. On peut aussi l'obtenir à l'état solide par les moyens connus. On obtient encore

la couleur en mélangeant les ingrédients à l'état solide, avec ou sans addition d'eau et soumettant le mélange à une température de 100° C.; il se forme ainsi une masse foncée dont l'eau qui la dissout développe la couleur.

Les tissus teints en cette couleur peuvent être virés au bleu en les passant par une solution de prussiate rouge de potasse, ou la couleur elle-même rendue bleue par une petite quantité d'acide chlorhydrique ou autre ajoutée au bain avant d'y passer les objets.

VIOLET D'ANILINE, dit COULEUR DOROTHEA.

Procédé de M. HUGO LÉVINSTEIN.

(Brevet d'invention du 2 septembre 1864. — N° 64,355).

M. Hugo Lévinstein prépare cette couleur de la manière suivante :

Il mélange les trois corps suivants :

Alcool à 90°.	50 parties.
Rosaniline.	35
Nitrate d'éthyle.	9

Le mélange est introduit dans un vase clos émaillé et chauffé pendant 2 à 3 heures à la température de 100°.

Après refroissement, il ouvre l'appareil et fait bouillir le produit avec de l'eau contenant plus ou moins d'ammoniaque, il lave le dépôt, le fait sécher et l'emploie comme les autres couleurs d'aniline. La nuance qu'il donne est d'un violet rougeâtre.

L'inventeur ajoute que, recommençant la même opération sur le produit violet-rouge, il obtient une nuance bleue-violette très-belle.

VIOLET D'ANILINE. — *Par la rosaniline et l'essence de térébenthine bromée.*

Procédé de M. W. H PERKIN.

(Patente anglaise du 6 septembre 1864. — Brevet d'invention du 10 septembre 1864. — N° 64,418).

Pour préparer des couleurs propres à la teinture et à l'impression, M. W. H. Perkin prend de la rosaniline et

la mélange avec un composé obtenu par l'action du brome ou de l'eau bromée, sur l'essence de térébenthine ou ses isomères, telles que l'essence de lavande ou autres essences. On chauffe alors le mélange avec l'alcool, le naphte de bois ou l'alcool méthylique dans un vase vernissé et clos, à une température de 140 à 150° C., et on maintient cette température pendant 8 heures.

S'il s'agit de produire un bleu-violet, on mélange 1 p. d'essence de térébenthine bromée, 1 p. de rosaline et 6 p. de naphte, d'alcool méthylique ou d'alcool ordinaire, dans un vase en fer bien vernissé et muni d'un couvercle aussi vernissé en dessous, et qu'on peut fixer dessus par des vis de manière à le rendre étanche. On ferme et on chauffe de 140 à 150° pendant 8 heures. On laisse alors refroidir, on étend le contenu avec de l'alcool méthylique ou autre dissolvant approprié et la couleur est prête à être appliquée, comme les autres couleurs d'aniline, à la teinture et à l'impression.

Si on veut avoir une couleur un peu plus rouge, on modifie les proportions ; on prend 3 parties de rosaniline, 2 d'essence de térébenthine bromée et 15 d'alcool, ou bien on augmente un peu la proportion de la rosaniline.

Si on exige une couleur un peu plus bleue, on accroît un peu la proportion de l'essence bromée.

M. Alfraise indique les proportions suivantes :

Fuchsine. . . . . 6 part.

dans :

Alcool à 90°. 30

La dissolution étant faite, on ajoute :

Térébenthine bromée. 4

VIOLET D'ANILINE.

Brevet de M. Perkin, de Londres, pris en 1864.

Ce violet est presque le seul employé en Angleterre et par le plus fort imprimeur de Rouen.

Description textuelle :

« Je prends parties égales de mauvéine et d'iodure d'é-

thyle (la mauvéine est la base de la matière colorante appelée en Angleterre mauve ou pourpre d'aniline, et portant en France le nom d'indisine, violet au chromate, violet Perkin) que je fais digérer dans un vase en verre assez fort pour supporter la température bouillante pendant 4 à 5 heures, puis je distille l'excès d'iodure d'éthyle.

« On pulvérise le produit résultant et on le dissout au bouillon dans 16 à 20 parties d'alcool. On laisse reposer pendant 24 heures, on filtre et il est prêt à l'usage.

« Pour produire des couleurs violettes, on traite le produit rouge pourpre par un alcali.

« Pour épurer le produit, le faire dissoudre dans un alcali faible, le produit sera précipité; traiter par un acide et précipiter par un alcali.

« Ce violet exigeant, pour sa production, le concours de l'iode, nous croyons que son usage en sera fort restreint, vu le prix élevé auquel il sera livré au commerce. Il serait à désirer que le chlorure de benzyle pût remplacer l'iodure d'éthyle. »

1865.

VIOLET DE ROSANILINE SOLUBLE A L'EAU.

Procédé de M. Monnet, de Lyon.

(Brevet d'invention du 15 avril 1865. — N° 66,972).

M. Monnet mélange tout d'abord :

Bleu d'aniline.	1 part.
Sulfate d'aniline.	1

Puis il prend 1 partie de ce mélange, ou bien 1 partie de violet insoluble d'aniline, et y ajoute 6 parties d'acide sulfurique à 66°, que l'on peut remplacer par du bisulfate de soude, de l'acide arsénique, etc.

Il chauffe graduellement jusqu'à 60° C., puis, lorsque tout est dissous, il chauffe jusqu'à 160° C.

Il retire ensuite du feu, ajoute de l'ammoniaque jusqu'à

réaction alcaline; la couleur se précipite. — On la lave avec de l'eau froide.

1 partie de ce violet est à dissoudre dans 200 parties d'eau.

ROSANILINE ET HYDRIODATE DE PROPYLÈNE.

Procédé de M. WANKLIN.

(Brevet d'invention du 6 novembre 1865. — N° 69,137).

L'auteur fait agir l'acide hydriodique sur la glycérine et produit ainsi un hydriodate de propylène qui, en réagissant sur de la rosaniline, donne naissance à du violet.

Les proportions sont : Poids égal de chacun des deux produits et de l'alcool.

On chauffe à 212° Farenheit, ensuite on fait bouillir le produit dans de la soude caustique. On obtient ainsi des sels pour teindre.

En ajoutant au mélange ci-dessus, de l'iodure d'isopropyle, le violet est plus bleu.

VIOLET D'ANILINE PAR LA ROSANILINE ET L'ACIDE VALÉRIANIQUE (1).

Procédé de M. F. WISE.

Pour obtenir une matière colorante violette, on mélange la rosaniline avec l'*acide valérianique*, dans la proportion de 1 p. en poids de la première, et 1 p. aussi en poids d'acide, et on chauffe jusqu'à ce que le mélange commence à épaissir et atteigne une température qui varie avec la nuance qu'on veut obtenir, le mélange devenant plus bleu à mesure qu'on continue à chauffer, jusqu'au moment où on obtient un bleu-violet. On laisse alors refroidir, on fait bouillir dans l'eau, on refroidit et la couleur est prête.

Avec cette matière colorante on peut teindre ou imprimer la soie ou la laine en beau violet-rouge ou en violet-bleu.

(1) *Le Technologiste.* Août 1865.

Pour préparer ces matières colorantes violettes, on peut substituer à l'acide valérianique ceux du même groupe, tels que les acides stéarique, butyrique, acétique et œnanthylique, etc., mais on doit donner la préférence à l'acide valérianique.

1866.

VIOLETS DE PARIS. — *Violet de méthylaniline.*

Procédé de MM. POIRIER et CHAPPAT.

(Brevet d'invention du 16 juin 1866. — N° 71,970. — Certificat d'addition du 11 août 1866).

Nouveaux violets, dits violets de Paris, obtenus à l'aide des alcalis engendrés par les radicaux alcooliques sur l'aniline et ses homologues.

Avant d'entrer dans la description des procédés de MM. Poirier et Chappat, nous croyons devoir faire précéder cette description de quelques considérations historiques sur l'introduction des radicaux alcooliques dans la fabrication des couleurs d'aniline.

Nous rappellerons tout d'abord que M. Gréville Williams a fait patenter en Angleterre, en 1859, l'*action de composés amyliques sur l'aniline.*

Nous disons en 1859, quoique le *Repertory of patent inventions,* n'inscrive cette patente qu'en janvier 1860.

Par son procédé, que nous avons donné chapitre I du présent Livre, année 1860 (tome I, p. 373), M. G. Williams obtient, dit-il, des couleurs bleues, violettes et pourpres très-vives et très-solides.

En 1861, M. E. Kopp (1) annonce qu'il a trouvé que dans le rouge d'aniline, une partie de l'hydrogène pouvait être remplacée par le méthyle, l'éthyle et l'amyle. » Dans son travail, il fait ressortir ce fait intéressant, « que dans ces produits de substitution (dont quelques échantillons ont été adressés à M. Dumas), la nuance rouge dis-

(1) *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences.* T. 52, n° 8, février 1861, p. 363.

paraît pour se convertir en violet de plus en plus bleu, à mesure que l'hydrogène était remplacé par les hydrocarbures. »

La même année (1861), M. Ch. Lauth publia un travail très-intéressant sur les dérivés colorés de la méthylaniline, travail qui est venu corroborer les recherches précédentes de M. Kopp.

Ce n'est qu'en 1863 que M. Hofmann, tout en faisant ses belles recherches sur la constitution des violets et des bleus d'aniline, vint modifier totalement la préparation de ces couleurs.

Le premier, il eut l'idée de remplacer l'hydrogène typique *dans la rosaniline* par des radicaux alcooliques, et principalement par l'éthyle. Le premier, il fit réagir l'iodure d'éthyle (éther iodhydrique) sur la rosaniline, et obtint le magnifique violet auquel l'industrie des couleurs d'aniline a donné le nom de *violet Hofmann.*

Mais l'idée de faire réagir des radicaux alcooliques, non pas sur la rosaniline, mais sur l'aniline, n'appartient pas à MM. Poirier et Chappat, ni à M. Ch. Lauth, ni à M. Kopp, ni à M. Hofmann, mais bien à M. G. Williams ; il suffit de lire le brevet de ce dernier pour se convaincre que cet habile chimiste produit, somme toute, et d'abord, une aniline composée, c'est-à-dire l'amylaniline, sur laquelle ensuite il fait réagir un oxydant convenablement choisi.

L'idée d'employer la *méthylaniline* appartient à M. Ch. Lauth.

Mais depuis plusieurs années que l'industrie prépare et emploie les violets Hofmann, elle n'avait pu encore se passer de l'emploi de l'iode ou du brome.

Plusieurs chimistes ont essayé, mais en vain, de faire réagir sur la rosaniline, non pas les iodures et bromures des radicaux alcooliques (méthyle, éthyle, amyle, isopropyle, etc.), mais les chlorures et nitrates (1) de ces mêmes radicaux.

(1) Voir le procédé de M. Hugo Levinstein, qui repose sur l'action du nitrate d'éthyle sur la rosaniline.

D'autres, toujours en vain, ont essayé l'action des chlorures, iodures, bromures de phényle, toluényle, crésyle, benzoïle, etc., sur la rosaniline.

De tous ces essais, il n'y a guère que l'iodure d'isopropyle et l'essence de térébenthine bromée (procédé de M. Perkin) qui aient donné d'assez bons résultats. Mais là encore il faut le concours de l'iode ou du brome. Aussi les couleurs ainsi produites ont-elles toujours été d'un prix relativement très-élevé par rapport à la rosaniline.

Le but que se sont proposé MM. Poirier et Chappat a été de se passer de l'iode ou du brome dans la préparation des violets dits de rosaniline.

La nouveauté de leur invention repose sur deux faits nouveaux, à savoir :

1° Préparation des anilines composées sans le concours de l'iode;

2° Production d'une matière colorante violette par l'action du bichlorure d'étain sur les anilines composées.

Nous avons donné chapitre I du livre V, tome I, p. 368, la composition et la préparation des anilines composées, et particulièrement de la *méthylaniline* et de la *diméthylaniline*.

Transformation des anilines composées en matières colorantes violettes.

Dans un appareil distillatoire, on introduit, d'abord, 1 partie d'aniline composée, formée de préférence de méthylaniline et de diméthylphénylamine, puis on y ajoute, en plusieurs fois, 5 à 6 parties de bichlorure d'étain, (anhydre).

Après avoir bien mélangé le tout, on porte le vase distillatoire à 100 degrés et on l'y maintient assez longtemps pour que la masse soit devenue dure et consistante; ce qui exige plusieurs heures.

Lorsque, par la pratique, on juge l'opération achevée, on retire le vase du feu et on laisse refroidir le produit, lequel constitue la nouvelle matière colorante. Il est souillé d'une petite quantité d'un produit goudronneux et noirâtre qui s'est formé, si l'on n'a pas enlevé le vase

du feu au moment où toute la méthylaniline était transformée. Il y a encore une quantité considérable de sels stanneux et stanniques. Pour débarrasser la matière colorante de tous ces produits, on traite la masse brute par plusieurs bains alcalins, soude ou potasse caustique, et à l'ébullition. Il reste un corps foncé qui constitue la base de la nouvelle couleur. Pour la régénérer, on ajoute un acide minéral ou organique en quantité convenable, pour former un sel neutre ou acide ; l'acide chlorhydrique et l'acide acétique permettront d'évaporer le produit au bain-marie à siccité. On obtiendra de la sorte une masse à reflets bronzés d'une belle nuance ailes-de-cantharides.

Cette nouvelle matière colorante est très-soluble, d'elle-même, dans l'eau, même froide. Elle tient et s'imprime comme les couleurs d'aniline déjà connues.

Le bichlorure d'étain n'est pas le seul produit qui puisse transformer les anilines composées en matières colorantes. Parmi tous les corps indiqués dans le brevet, nous signalerons seulement le bichlorure et le biiodure de mercure, ainsi que le chlorure d'iode. Quant à l'acide arsénique et au nitrate de mercure, il est très-difficile d'arrêter l'opération à temps, la matière colorante étant presque toujours charbonnée aussitôt.

Addition du 9 *janvier* 1867. — Dans cette seconde addition à leur brevet, MM. Poirier et Chappat indiquent : 1° que dans la préparation de leur méthylaniline ils peuvent remplacer le chlorhydrate d'ammoniaque (voir tome I, page 269) par les autres sels halogènes, tels que l'iodhydrate, le bromhydrate, etc., la réaction est plus nette, plus prompte, et elle exige une température moins élevée, en raison de la mobilité beaucoup plus grande de ces acides dans les composés organiques, que l'acide chlorhydrique.

Pour que ce procédé conserve son avantage sur l'emploi de l'acide chlorhydrique, il faut que la pratique industrielle parvienne à récupérer les acides bromhydrique ou iodhydrique employés dans la réaction.

2° Aux agents employés par MM. Poirier et Chappat pour la transformation de la méthylaniline en violet, ils

ajoutent : les acides oxygénés du chlore, du brome, de l'iode, etc., et principalement les acides chlorique, bromique et iodique.

Comme type, et pouvant être employée dans ces cas-là, ils indiquent la formule suivante, dont les chiffres ne sont pas rigoureux, un peu plus ou un peu moins n'empêchant pas la réaction d'avoir lieu :

Sulfate de méthylaniline supposé sec.	100 part.
Chlorate de potasse pulvérisé.	100 à 150
Eau.	100 à 150

Le tout ayant été bien mélangé, on le porte à 100° pendant un temps qui peut varier de 1 heure à plusieurs heures, selon la quantité d'eau qu'on aura employée.

Le chlorate de potasse étant peu soluble dans l'eau, il s'ensuit que la petite quantité d'eau mise en jeu dissout graduellement ce sel; la quantité dissoute, se trouvant en présence du sulfate de méthylaniline, échange son acide chlorique avec l'acide sulfurique de cette dernière, et c'est ainsi que graduellement il se trouve d'une part du sulfate de potasse et d'autre part du chlorate de méthylaniline. Ce dernier sel, à 100°, se décompose ensuite avec production de matière colorante violette qu'on épure comme à l'ordinaire.

Cette réaction permet de différencier la méthylaniline de l'aniline, laquelle, dans un cas pareil, donne du bleu et du vert et va même jusqu'au noir.

Le procédé de MM. Poirier et Chappat rend donc à la photographie et à la médecine la quantité assez considérable d'iode qui en était détournée depuis quelque temps au profit de la préparation du violet Hofmann.

La maison Poirier et Chappat fils (successeurs de Ch. Mottet), 23, rue Hautefeuille, a exposé son *violet de Paris*, à l'Exposition de 1867, groupe V, classe 44, vitrine n° 2.

Cette maison est une des premières qui aient fondé un établissement de couleurs d'aniline à l'étranger (à Zurich), pour pouvoir satisfaire sa clientèle étrangère au point de vue du rouge d'aniline.

VIOLET DE MÉTHYLANILINE.

Procédé de M. Ch. Lauth (1).

(Brevet d'invention du 1er décembre 1866. — N° 73,925).

En 1861, M. Ch. Lauth eut l'idée de faire réagir sur la méthylaniline (préparée d'après les moyens connus en chimie) les agents oxydants employés ordinairement pour transformer l'aniline en matières colorantes.

La même année, M. Ch. Lauth publia ses recherches sur les dérivés colorés de la méthylaniline, — recherches qui furent insérées dans le *Moniteur scientifique,* année 1861, p. 336. — (Voir à l'annexe, la note n° 9).

Nous venons de voir que MM. Poirier et Chappat emploient la méthylaniline pour préparer leur magnifique *violet de Paris.*

Soit que la méthylaniline préparée primitivement par M. Ch. Lauth, au moyen de l'iodure de méthyle et de l'aniline soit moins apte à la génération de couleurs solides et stables, soit que la méthylaniline de M. Lauth diffère de celle préparée par MM. Poirier et Chappat (méthode de MM. Berthelot et Juncadella), M. Lauth crut résumer les conclusions de son travail de 1861, en disant : *« la molécule méthyle semble donc devoir être rejetée dans la formation des matières colorantes artificielles. »*

Dans le courant de l'année 1866, M. Ch. Lauth reprit ses travaux sur la méthylaniline, non plus sur la base *pure* qu'il avait employée en 1861, mais sur la méthylaniline industrielle de MM. Poirier et Chappat. Comme ces derniers, il obtint le violet de Paris. De plus, il apporta trois modifications au procédé de MM. Poirier et Chappat, et ce sont ces perfectionnements qui font l'objet du présent brevet.

Voici ces trois modifications :

Pour 1 partie de méthylaniline contenant de la diméthylaniline et autres produits qui prennent naissance

(1) *Le Moniteur scientifique.* T. 9, 250e livr., mai 1867.

dans le procédé de MM. Poirier et Chappat, M. Lauth fait agir dessus :

1° Une demi-partie d'acide chlorhydrique en chauffant le tout à 120° C. pendant le temps nécessaire;

2° Une demi-partie d'azotate de bioxyde de cuivre et chauffant à 100° C. le temps nécessaire à la réaction;

3° Pour 1 partie de méthylaniline industrielle transformée en acétate :

1/2 partie d'acétate de bioxyde de mercure, et chauffant à 100° le temps voulu.

Dans ces opérations, M. Lauth fait observer qu'en prolongeant le chauffage, on obtient des violets de plus en plus bleus. L'épuration se fait comme pour les autres couleurs d'aniline.

M. Alfraise, en rendant compte de ce brevet dans le *Moniteur scientifique*, le fait suivre des réflexions suivantes, que nous partageons entièrement :

« Nous croyons trouver une économie dans les trois moyens indiqués par M. Lauth, préférablement au bichlorure d'étain anhydre employé par MM. Poirier et Chappat. Le nitrate de cuivre qui, quoique plus coûteux que l'acide chlorhydrique et meilleur marché que l'acétate de mercure, présente cependant à rendement égal, sur le bichlorure d'étain, non-seulement une notable économie, mais encore il conserverait au violet obtenu la propriété de teindre la laine avec facilité, et surtout il jouirait en mégisserie et en maroquinerie de l'avantage de s'égaliser sur les peaux.

« Cette dernière qualité est attribuée seulement aux couleurs obtenues avec le bichlorure d'étain. De même que nous avons été un des premiers à le remarquer et à le signaler, nous faisons la même remarque pour les couleurs obtenues par le concours des sels de cuivre. »

Les perfectionnements indiqués par M. Lauth ont été cédés par ce dernier à MM. Poirier et Chappat.

CHLORHYDRATE D'ANILINE ET NITROBENZINE.

VIOLET D'ANILINE.

Procédé de M. HOLLIDAY.

(Brevet français du 5 avril 1866. — N° 71,114).

« La matière colorante violette est produite en mélangeant 70 parties de chlorhydrate d'aniline avec 55 parties de nitrobenzol, et en chauffant ce mélange jusqu'à une température de 227° C. pendant 3 ou 4 heures. On introduit alors dans ce mélange environ 40 fois son volume d'eau, en le faisant bouillir et en additionnant l'eau lorsqu'elle se réduit à force de bouillir. On filtre ensuite ce liquide et on précipite la matière colorante avec un peu d'alcali, on lave bien ce précipité avec de l'eau, on le dissout ensuite dans l'esprit de méthyle, et on purifie la couleur ainsi obtenue par la distillation de l'esprit.

« Le résidu est traité avec l'acide chlorhydrique du commerce auquel on ajoute préalablement son volume d'eau, et on réduit le tout à l'état sec par un chauffage doux. Il est alors prêt à être livré au commerce comme teinture violette, et peut être dissous, comme d'usage avec les couleurs d'aniline dans les cuves de teintureries. »

1867.

VIOLANILINE.

Procédé de MM. GIRARD, DE LAIRE *et* CHAPOTEAUT.

(Académie des Sciences, 3 décembre 1866). Voir au chapitre I du livre cinquième (tome I, page 268), et la *note* n° 4 de l'appendice.

PRÉPARATION D'UNE MATIÈRE COLORANTE, DITE MAUVANILINE.

Procédé de MM. De Laire, Girard et Chapoteaut.

(Brevet du 21 février 1867. — N° 75,101).

Le brevet est à peu de chose près la répétition de la note présentée à l'Institut, le 4 mars 1867 :

Epuisement des résidus de la préparation de la rosaniline par l'acide chlorhydrique du commerce ; précipitation de la liqueur acide par le chlorure de sodium — ou par la potasse ou la soude. — Par l'emploi des alcalis, la base *mauvaniline* est isolée. On la purifie et on la combine avec un acide convenable pour obtenir un sel cristallisé.

Dans ce brevet — il est question de la *chrysotoluidine* comme matière jaune salissant la mauvaniline — mais sa préparation n'est pas revendiquée.

VIOLETS ET BLEUS D'ÉTHYLMAUVANILINE.

PRÉPARATION DE MATIÈRES COLORANTES VIOLETTES ET BLEUES.

Procédé de MM. De Laire, Girard et Chapoteaut.

(Brevet du 25 février 1867. — N° 75,168. Pris aux noms des deux premiers).

Ces chimistes préparent les matières colorantes dont il est question dans ce brevet, en appliquant à la mauvaniline les procédés employés par M. Hofmann pour la préparation de son *violet d'éthyle.*

Ils font réagir les iodures d'éthyle (ou tout autre iodure à radical d'alcool) et la potasse ou la soude, sur les sels de mauvaniline dissous dans l'alcool méthylique ou tout autre alcool.

Ils font d'abord réagir, dans une cornue de verre pendant une demi-heure, le sel de mauvaniline et l'iodure d'éthyle, cohobent ce qui passe dans le réfrigérant, puis

introduisent la potasse ou la soude et continuent de chauffer pendant deux, trois ou quatre heures.

Ils distillent ensuite, — lavent le produit de la cornue et reprennent la masse lavée par un acide, afin d'avoir un sel d'éthylmauvaniline.

MM. De Laire et Girard indiquent comme proportions :

Mauvaniline.	1 kilog.
Alcool méthylique ou éthylique. . . .	10 litres.
Iodure d'alcool méthylique ou éthylique..	2 kilog.
Potasse ou soude.	1

Ces chimistes disent obtenir leurs matières colorantes en chauffant en vase clos la mauvaniline, l'alcool méthylique et l'iodure d'éthyle.

Pour obtenir ces couleurs; ils prennent alors :

Chlorhydrate ou tout autre sel de mauvaniline..	1 part.
Alcool méthylique ou éthylique. . . .	10
Iodure d'alcool méthylique ou éthylique..	2

Ils chauffent ce mélange pendant une demi-heure dans un appareil distillatoire, en ayant soin de reverser de temps en temps sur le mélange la partie qui a distillé, puis ils y ajoutent :

1 partie de potasse ou de soude caustique, et après avoir bien mélangé le tout, ils continuent de chauffer 3 à 4 heures à une température convenable.

Lorsqu'ils jugent l'opération achevée, ils épurent le produit par des traitements successifs à la soude caustique et aux acides, et finalement par l'évaporation, ils obtiennent la nouvelle couleur à l'état sec, sous la forme de chlorhydrate ou d'acétate. Si l'on a augmenté ou diminué la dose de l'iodure de méthyle ou d'éthyle, l'on aura comme produit final une matière colorante violette, qui sera d'autant plus bleue que l'on aura employé plus d'iodure alcoolique.

On a pu voir à l'Exposition universelle, classe 45 (n° 21) dans la vitrine de MM. Hulot et Berruyer, de Puteaux, des échantillons de soie et de laine teints avec ces nouvelles couleurs. (Voir chapitre VI, livre cinquième, tome I, page 279, l'article *Mauvaniline.*)

PROCÉDÉS SANS DATE PRÉCISE.

COULEURS VIOLETTES D'ANILINE.

Procédé patenté en Angleterre sous le nom de M. R. Smith.

On obtient des couleurs violettes par la combinaison du pourpre d'aniline avec l'aniline et l'*acide salycilique;*

Ou bien en combinant le magenta avec l'aniline et l'acide salycilique, ou avec l'acide salycilique et une huile de goudron basique, ou enfin avec l'acide carbolique et l'acide salycilique.

NUANCES INTERMÉDIAIRES ENTRE LE ROUGE MAGENTA ET LE BLEU.

Procédés de M. D. Dawson.

On chauffe en vase clos de l'iodure d'allyle avec la rosaniline, ou de l'iodure d'allyle avec un sel quelconque de rosaniline dans les proportions suivantes, savoir :

Iodure d'allyle.	2 parties.
Rosaniline ou un sel d'aniline.	1

Ces proportions correspondent à environ 3 équivalents d'iodure d'allyle pour 1 équivalent de rosaniline; elles réussissent bien dans la pratique.

PROCÉDÉS INDUSTRIELS SUIVIS DE NOS JOURS.

Comme nous l'avons fait pour le rouge d'aniline, nous terminerons notre monographie des couleurs violettes par la description des procédés industriels adoptés par les grands fabricants de couleurs d'aniline pour faire le violet d'aniline par le procédé de M. Perkin.

Le procédé de M. Perkin, comme d'ailleurs c'était à prévoir, a été modifié notablement par les différents manufacturiers qui se sont adonnés à la fabrication du violet d'aniline.

La durée de la réaction doit varier jusqu'à un certain point, suivant l'échelle de production; tandis que plusieurs fabricants opèrent le mélange des matières en quelques minutes, d'autres les laissent réagir plus longtemps et même jusqu'à 36 heures.

Quelques-uns préfèrent opérer avec des solutions plutôt un peu chaudes et concentrées; la température et le degré de concentration les plus convenables paraissent également dépendre des quantités mises en opération.

On fait souvent usage de chlorhydrate d'aniline tel qu'on l'obtient en dissolvant l'aniline dans l'acide chlorhydrique du commerce; le sulfate d'aniline est employé à l'état de pâte, telle qu'elle résulte du traitement de l'aniline par de l'acide sulfurique concentré étendu de très-peu d'eau.

M. Scheurer-Kestner, de Thann, recommande les proportions suivantes :

Aniline.	1 kil.
Solution saturée à froid de bichromate de potasse, ...	800 à 1200 gram.
Acide sulfurique à 66° Baumé.	500

La purification du produit brut se fait également de plusieurs manières, en vue surtout d'éviter l'usage de dissolvants trop coûteux.

Le précipité noir, après avoir été lavé à l'eau froide, est épuisé par des ébullitions prolongées avec de grandes quantités d'eau (souvent acidulées avec 1 à 2 pour 100 d'acide acétique), pour dissoudre la matière colorante. Les solutions filtrées et concentrées le plus possible sont précipitées bouillantes par l'addition de soude caustique. Le précipité obtenu est filtré et lavé pendant quelque temps avec de l'eau alcaline, qui non-seulement facilite l'extraction de l'excès de bichromate, mais dissout encore une matière colorante rougeâtre, qui ternit l'éclat bril-

lant du violet. Le précipité est ensuite lavé à l'eau pure, jusqu'à ce que tout l'alcali ait été enlevé et que les eaux de lavage commencent à se colorer.

On laisse égoutter le précipité qui constitue alors le violet d'aniline en pâte. Très-souvent on répète l'épuisement par l'eau bouillante et la précipitation par la soude caustique, en vue d'obtenir la matière colorante dans un grand état de pureté.

La solution de la pâte dans l'alcool, l'esprit de bois, l'alcool méthylé (1), fournit, par l'évaporation au bain-marie, un résidu d'apparence résineuse présentant un reflet métallique particulier, rappelant à la fois celui de l'or et celui du cuivre.

Il est soluble dans l'eau, plus soluble encore dans l'acide acétique et dans les alcools, et possède une puissance tinctoriale extraordinaire (2).

Le violet d'aniline a été obtenu cristallisé pour la première fois en 1860, par M. Scheurer-Kestner, l'habile fabricant de produits chimiques de Thann, par l'emploi de l'acide acétique monohydraté comme dissolvant. — La substance cristalline a depuis été reproduite à différentes reprises.

M. Scheurer-Kestner a aussi déterminé la quantité d'hypochlorite de chaux nécessaire à la transformation de l'aniline en violet d'aniline. « En opérant, dit-il (3), avec des liqueurs suffisamment étendues, le terme de l'oxydation est facile à saisir. Ce terme est atteint lorsqu'une nouvelle adjonction de corps oxydant n'occasionne plus de précipité appréciable dans la dissolution séparée de la poudre violette. J'ai titré l'hypochlorite de chaux au moyen d'une dissolution d'acide arsénieux contenant par litre 4gr.439 de cet acide. J'ai trouvé ainsi que 100 gram.

(1) Mélange d'alcool et d'esprit de bois dont le fisc anglais permet l'emploi aux manufacturiers sans exiger d'eux le fort impôt dont serait passible l'alcool seul; l'addition d'esprit de bois dénature l'alcool et le rend impropre à servir comme boisson.

(2) Rapport de M. Hofmann sur l'Exposition universelle de Londres (1862), classe II, section A.

(3) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse* du 27 juin 1860.

d'aniline exigent une quantité d'oxygène capable de transformer 75 grammes d'acide arsénieux en acide arsénique, ce qui fait 12 grammes d'oxygène. L'équivalent de l'aniline étant 93, et celui de l'oxygène 8, on voit qu'il faut sensiblement 1 1/2 équivalent d'oxygène sur 1 d'aniline. »

FABRICATION INDUSTRIELLE DU VIOLET D'ANILINE.
(*Violet au chromate.*)

Voici deux méthodes suivies avec succès par M. Albert Schlumberger (1) dans la maison J.-J. Muller et Cie, à Bâle, depuis le commencement de 1860 jusqu'en février 1862.

« Notre atelier, dit M. Schlumberger, se composait dès le principe de 12 grandes cuves de 300 à 400 litres, superposées sur trois rangées de cuves pareilles servant à la précipitation du produit extrait.

« A côté du grand atelier, 24 autres cuves de même grandeur étaient placées en face d'une série de filtres; c'est dans ces cuves que l'on faisait le mélange d'aniline, d'acide et de bichromate.

« Dans une de ces cuves de 400 litres environ, on dissolvait :

	Aniline.	4 kil.
avec :	Acide sulfurique à 66°.	2.120
	Eau.	60 litres.

« On chauffait le mélange avec un tube de vapeur jusqu'à dissolution complète du sulfate d'aniline, puis, après refroidissement complet, on y laissait couler à petit filet une dissolution froide de

Bichromate de potasse.	6kil.360
Eau	40 litres.

« La masse se trouble jusqu'à en devenir noire; on la remue de temps en temps pendant deux jours, puis on

(1) *Notice sur la fabrication industrielle du violet d'aniline*, par Albert Schlumberger.
Société industrielle de Mulhouse. Séance du 26 février 1862. Bulletin de mars 1862.

verse dessus assez d'eau chaude pour en remplir la cuve. Après repos complet, on décante l'eau chargée d'un excès de chromate et d'autres impuretés. On lave ainsi à trois ou quatre reprises, puis on fait égoutter sur des filtres. On lave ensuite trois fois ces filtres avec de l'eau acidulée d'acide sulfurique à 2° B., opération qui ne peut se faire par décantation, puisque la masse acide ne se dépose que très-difficilement. Après ces lavages acides, on lave à l'eau froide jusqu'à ce que la liqueur filtrée ne présente plus qu'une légère teinte jaunâtre, ce qui ne se montre qu'après huit à dix lavages.

« On jette alors le produit qui se trouve sur les filtres dans une des cuves à extraction, et l'on fait bouillir à l'eau pendant deux heures, en agitant continuellement. Après la cuite, un repos d'une à deux heures suffit pour permettre la décantation par un filtre en toile double, placé sur les cuves à précipiter.

« Après ce premier bouillon, on en fait cinq à six autres successivement, jusqu'à ce que l'eau ne se charge plus de matière colorante. Ces bains colorés sont ensuite précipités à chaud par un litre par cuve de soude caustique, de préférence au sel marin ou au carbonate de soude, puisque la précipitation en est beaucoup plus rapide.

« On décante après un repos suffisant, et l'on filtre le fond des cuves qui contient le violet précipité, jusqu'à ce que la pâte ait acquis une certaine consistance, puis on lave une ou deux fois à l'eau chaude pour enlever l'excès d'alcali. Pour purifier ce produit, qui, malgré toutes les précautions, a entraîné avec lui des traces du premier précipité noir, on délaie la pâte avec un vingtième environ de son poids d'acide acétique, pour faciliter la dissolution, et on la fait recuire dans une cuve qui ne sert qu'à cet effet. On décante encore sur un filtre dans une cuve placée au-dessous, et l'on précipite une dernière fois par la soude caustique.

« Pour éviter la longueur des opérations de l'extraction à l'eau, car il fallait quelquefois quatre jours pour épuiser complétement les résidus, nous avons remplacé l'eau par l'alcool, et nous avons fait réagir ce dernier dans de

grands appareils de déplacement et de distillation continue.

« Pour cela, il fallait avoir la précaution de sécher la pâte brute que l'on faisait chauffer sur des plaques à vapeur, pour empêcher que, dans l'état de division dans lequel elle se trouve avant le séchage, elle n'encrasse les filtres et tamis de la chaudière à extraction.

« Le produit brut séché et formé par la réaction de 24 kilog. d'aniline était mis dans une grande chaudière en cuivre d'un mètre environ de hauteur sur autant de diamètre. Le fond de cette chaudière est garni à 10 centimètres au-dessus de la base d'un fort tamis en cuivre recouvert d'une toile grossière; sur cette toile, on met encore un tamis fin, puis au-dessus de celui-ci un paillasson assez épais. Dans la partie inférieure de la chaudière, et tout à la base, circule un serpentin de vapeur qui débarrasse au dehors toute son eau condensée, puis au milieu de ce serpentin vient un tuyau en cuivre qui n'est distant du tamis que d'environ 2 centimètres. Ce tuyau conduit à une chaudière à double fond placée plus bas, et servant à recevoir l'alcool chargé de matière colorante que l'on fait distiller de nouveau dans la chaudière supérieure, en le faisant condenser préalablement au moyen d'un serpentin réfrigérant placé immédiatement près du couvercle qui ferme hermétiquement l'appareil déjecteur. Il est bien entendu que cet appareil est muni de sa soupape de sûreté. Pour vider complétement la chaudière du liquide coloré qui s'accumule au fond, au-dessous du tuyau de sortie, on ménage au fond un petit tuyau muni d'un robinet que l'on ouvre à la fin de chaque opération.

« Cet appareil extracteur ainsi compris, on le charge en versant sur le tamis la poudre noire que l'on arrose ensuite de 250 à 300 litres d'alcool, puis après avoir bien fermé le couvercle et ajusté les tuyaux qui conduisent au double fond, on lâche la vapeur dans le serpentin pour échauffer le liquide qui ne tarde pas à s'accumuler au-dessous du tamis, et qui ne peut se déverser que lorsqu'il a atteint le niveau du tuyau dont l'orifice se termine un peu au-dessous du tamis.

« On fait marcher ainsi cet appareil pendant deux jours, redistillant continuellement l'alcool sur la première chaudière, de sorte qu'à la fin on n'a plus qu'à transvaser le liquide alcoolique, fortement chargé de matière colorante, dans un autre appareil distillatoire, pour retirer tout l'alcool. Il reste alors au fond de la cornue un extrait fort concentré, que l'on fait bouillir à l'eau dans une grande chaudière, et que l'on précipite ensuite à la manière ordinaire. La pâte lavée est reprise à l'eau bouillante et reprécipitée encore une fois pour la purification.

« Plus tard, ce procédé fut modifié et considérablement abrégé, en ce que les premiers produits de l'oxydation de l'aniline n'étaient plus que lavés à l'eau par quatre décantations, puis filtrés pour être ensuite extraits à l'eau dans de grandes cuves de la contenance de 1,200 litres chaque. On épuisait ainsi dans chacune de ces cuves le produit de 12 kil. aniline dissous dans 7 à 8 kil. acide sulfurique, suivant la qualité de l'aniline, et oxydés par 17 kil. bichromate de potasse, le tout avec une quantité d'eau proportionnée à la solution, soit 100 litres d'eau pour chaque mélange. La cuite de chacune de ces parties se répétait jusqu'à huit fois, pendant trois heures chaque fois. Pour avancer le travail, on employait des hommes de rechange qui faisaient bouillir jour et nuit. On décantait les liqueurs violettes dans une série de grandes cuves placées au-dessous des autres, et l'on achevait comme il a été dit plus haut.

« Le principe de la fabrication du violet au chromate étant établi, il est important de parler des principaux accidents qui peuvent arriver durant une fabrication qui demande autant de soins et de main-d'œuvre.

« Nous avons remarqué, pendant les deux saisons d'été que nous fabriquions ce produit, que les rendements diminuaient considérablement, sans qu'il nous ait été facile de prévenir ces accidents, qui ne provenaient que de ce que, par l'influence de la température, les mélanges d'aniline et d'oxydant ne se refroidissaient pas suffisamment.

« En effet, en hiver, lorsqu'il nous était permis de mélanger des dissolutions complétement froides, la réac-

tion plus lente ne permettait pas la combustion de la matière colorante. Nous ne remarquions pas de différence en laissant agir le chromate sur le sulfate d'aniline deux jours ou davantage, car lorsque la réaction est complète, ce qui se fait généralement déjà au bout de vingt-quatre heures, il n'y a plus danger de combustion.

« Un autre point des plus essentiels pour la fabrication du violet d'aniline, c'est le choix de cette dernière, car la fabrication de cette matière première se trouve actuellement dans tant de mains différentes, que l'on ne peut être assez scrupuleux dans les essais. Il existe en effet, des anilines dites pour rouge et d'autres dites pour violet; la différence, au dire de quelques fabricants, n'existe que dans la provenance des benzines, c'est-à-dire que pour l'aniline pour violet, on ne prend que des benzines françaises, tandis que l'aniline pour rouge est généralement faite avec des benzines anglaises qui sont moins pures et dont le point d'ébullition est plus élevé. Nous avons remarqué qu'on pourrait presque être certain d'une aniline pour violet, lorsqu'elle marque 1007 au densimètre, tandis que toutes les anilines pour rouge que nous ayons employées accusaient toujours de 1012 à 1016 degrés. Il existe positivement beaucoup d'impuretés dans ces dernières anilines, ce dont on peut facilement se convaincre en dissolvant de l'aniline dans un excès d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique étendu et bouillant; l'aniline impure laisse toujours un résidu considérable qui peut aller jusqu'à 26 à 28 0/0 suivant la provenance de l'aniline. Ce résidu est formé par des huiles insolubles dans les acides, telles que de la benzine, de la naphtaline et des traces d'acide phénique. Les anilines que nous avons consommées pour violet ne laissaient pas de traces bien sensibles de ce résidu insoluble.

« Il est évident que de la pureté de l'aniline dépend le rendement du colorant; si quelquefois nous avons obtenu de 95 à 100 0/0 de pâte violette concentrée, nous ne pouvons cependant pas admettre ce chiffre comme une moyenne, car le plus souvent on n'obtient pas plus de 70 0/0, et il arrive quelquefois que, par la force des

circonstances encore trop peu étudiées, le rendement en carmin n'atteint pas au-delà de 70 à 50 0/0. Ce qui nous fait admettre en moyenne que 1 kilog. d'aniline rend 700 grammes violet en pâte, contenant 7 0/0 de produit sec entièrement soluble.

« A la suite de ces observations, je me permettrai de vous exposer ici le prix de revient de la fabrication du violet, en admettant que l'on travaille dans un atelier jour et nuit avec 22 hommes.

« Nous pourrons facilement faire voir que le prix du violet sec et pur n'arrive pas à 60 fois le prix de la nitrobenzine employée, question qui est posée dans votre programme des prix de cette année.

« Le calcul suivant fera voir déjà que l'on est loin d'atteindre le chiffre en question, car en admettant la nitrobenzine à 8 francs le kilog., on obtient 700 grammes aniline pour 8 francs de nitrobenzine.

« 700 grammes aniline rendent 420 grammes pâte violette, en ne comptant que 60 0/0 de rendement.

« 420 grammes pâte à 7 0/0, produit sec, donnant 29 grammes 40, sans compter la main-d'œuvre, ces 29 grammes 40 représenteraient pour 8 francs nitrobenzine, ce qui met :

« 1000 gr. violet sec à 270 fr., tandis que 60 × 8 fr. nitrobenzine font 480 fr.

« Il est difficile d'admettre qu'un kilog. violet sec demande 210 fr. de main-d'œuvre. C'est, du reste, ce que le calcul de manutention va nous démontrer.

« En supposant un atelier travaillant pendant un mois :

Aniline.	kil. 1,400	à fr. 15	21,000 f.
Acide sulfurique. . .	— 1,350	— 0,30	405
Bichromate de potasse.	— 2,235	— 2,30	5,140 50
Soude caustique. . . .	— 1,200	— 0,50	600
Filtres			100
Main-d'œuvre de 22 hommes, 2,50 p[t] 28 jours.			1,540
Amortissement, gaz, intérêts, etc.			1,200
Charbon.			1,000
Pertes, emballage, imprévu.			800
			fr. 31,785 50

« En comptant l'aniline à 15 fr., c'est bien au-dessus du prix de revient, car admettant la nitrobenzine à 8 fr., l'aniline ne doit pas revenir à plus de 12 fr. au maximum; on aurait donc 1,400 kilog. aniline à 12. fr. 16.800

« Ce qui fait une différence de. 4,200

« En retranchant ce chiffre du prix de revient, on a. . . . . fr. 27,585 50

« En admettant 60 p. 0/0 de pâte violette du poids de l'aniline, on a 840 kilog. carmin à 45 fr. au prix actuel, 37,800 fr.

« Ces 840 kil. ne donnant que 7 0/0 produit sec, rendent par conséquent 58 kil. 800, lesquels multipliés par 60 fois le prix de la nitrobenzine feraient 28,224 francs.

« En admettant le chiffre de 31,785 fr. 50 c. comme prix de revient d'un mois de fabrication, et 37,800 fr. pour la vente du produit obtenu, on a en bénéfice 6,015 fr.

« De plus, nous n'avons pas mis en ligne de compte le bénéfice que l'on peut retirer des résidus du violet que nous faisions convertir de nouveau en bichromate de potasse.

« Le violet est coté ici au prix presque le plus bas auquel il soit arrivé, eu égard aussi au bas prix de l'aniline. En comparant ce prix de revient avec celui que l'on faisait lorsque l'aniline valait de 28 à 30 fr. le kil. et le violet 80 fr., on voit qu'à peu de chose près le fabricant a rétabli son équilibre. Il n'y a donc eu de progrès réel que dans la fabrication de l'aniline, qui s'est tellement propagée, qu'heureusement pour l'industrie, les produits qui en dérivent ont pu baisser de moitié.

« Nous croyons ici en avoir dit suffisamment sur la fabrication du violet d'aniline au chromate, quoique nous soyons persuadé que mainte chose nous ait échappé; mais ce qui est omis dans cette notice ne peut guère s'écrire, les coups de mains de fabrication ne peuvent assez s'expliquer par la plume, il faut qu'on ait acquis la pratique de la chose, et que l'on ait passé par une certaine école si l'on veut fabriquer du violet d'aniline.»

PROPRIÉTÉS ET CARACTÈRES DES VIOLETS DITS D'ANILINE.

On voit combien sont nombreuses les réactions qui produisent les violets dits d'aniline. Ces réactions présentent presque toutes le caractère d'une oxydation, soit directe, soit indirecte, et qui se fait par voie humide.

En dehors des divers modes de formation de couleurs violettes que nous venons de décrire, nous devons dire que dans tous les procédés de fabrication de rouges d'aniline, il se forme des matières colorantes violettes non encore étudiées.

Il existe donc un grand nombre de conditions de formation de violets d'aniline, conditions en partie très-différentes les unes des autres, et qui permettent de supposer que la composition et la nature de ces violets doivent être très-variables, et qu'il doit exister plusieurs violets parfaitement distincts. « Cette supposition, dit M. E. Kopp (1), devient une certitude si l'on considère les propriétés des divers violets; ils diffèrent d'abord de couleur; les uns sont rougeâtres, d'autres bleuâtres, d'autres plus ou moins bruns; les uns donnent à la teinture des nuances très-pures et très-vives, d'autres des teintes plus ou moins ternes; les uns sont solubles dans l'eau, d'autres y sont insolubles; les uns se colorent avec les acides concentrés en très-beau bleu et se dissolvent avec la même couleur dans l'acide sulfurique concentré froid; d'autres ne sont pas du tout altérés par les acides et donnent, avec l'acide sulfurique, une solution noire jaunâtre; d'autres sont colorés en jaune par les acides, et d'autres enfin en vert plus ou moins pur.

« Il doit enfin exister des violets non oxygénés, tandis que les autres renferment des quantités variables d'oxygène.

« Les divergences d'opinions, quant au mode de formation et quant aux propriétés des violets d'aniline, ne peuvent non plus s'expliquer qu'en admettant plusieurs violets tout-à-fait distincts.»

(1) *Moniteur scientifique*. T. 3, 100e livr., 15 février 1861, p. 81.

D'après M. E. Kopp, on peut classer les violets d'aniline en différentes catégories, dont les principales seraient :

1° *Violets non oxygénés*, signalés par M. Béchamp, et qui accompagnent la production de la fuchsine.

2° *Violets ordinaires du commerce,* aniléine, indisine, phénaméine, etc. (Violets au chromate, aux hypochlorites, etc.)

3° *Violets composés*, analogues au violet à l'iodure d'amyle de M. Williams. (Dans cette classe rentreraient aujourd'hui les violets Hofmann, Poirier et Chappat, etc.)

4° *Violets qui accompagnent la production de l'azaléine et de l'aniléine rouge.*

Ces derniers violets se caractérisent par une couleur terne, brunâtre. Ils sont solubles dans l'alcool et colorent les tissus en violet sale. Ils sont complétement insolubles dans l'eau, dans les alcalis et dans les acides, qui ne les font pas virer au bleu. Ils se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré, avec une couleur noire jaunâtre, et en sont précipités par l'eau, presque sans altération, à moins qu'on n'ait en même temps fait intervenir une forte élévation de température. Ils sont légers, très-friables, de nature résineuse, et se mouillent difficilement par l'eau, même contenant des alcalis en dissolution. Projetés sur des charbons ardents, ils se boursoufflent fortement et dégagent une odeur peu caractéristique, différente de celle que répandent généralement dans ces circonstances les substances azotées. Traités par l'acide nitrique, ces violets fournissent des matières colorantes jaunes n'ayant pas la saveur amère de l'acide picrique.

5° Les *violets très-bleus* obtenus dans diverses réactions indiquées par M. Kopp, surtout dans celle du prussiate rouge sur le nitrate d'aniline.

Les *violets* admis par M. Béchamp (1) sont :

1° *Le violet de Perkin* ou *indisine* produit par voie humide.

2° *Le violet produit à* 200° C. « et en quelque sorte par voie sèche, par l'action des *agents oxydants* sur l'aniline,

(1) *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences.* 1861. T. 50. II, n° 11, p. 538.

ou par celle des *agents chlorurants* sur l'aniline *convenablement hydratée*, ou enfin par celle de la *même aniline sur la fuchsine.* »

Ce violet est moins soluble dans les acides et dans l'eau que la fuchsine. Il se dissout avec une couleur rouge-brun dans l'acide sulfurique concentré ; par l'addition de l'eau, une partie du composé se sépare inaltéré et la liqueur se colore en violet. La solution aqueuse ou sulfurique de ce composé se décolore par l'ammoniaque comme la fuchsine ; l'addition d'acide fait reparaître la couleur. L'addition du bisulfite de potasse dans la dissolution acide la décolore peu à peu ; l'acide chlorhydrique ne fait pas reparaître la couleur et ne développe pas de coloration bleue.

L'acide chlorhydrique fumant fournit, avec la dissolution de ce violet, une liqueur jaune-rouge sale, qui devient incolore lorsqu'on l'étend d'eau.

Ces deux espèces de violets, quoique très-différents de propriétés, présentent tous les deux, à l'état sec et cristallisé, des reflets cuivrés et verts très-beaux.

3° *Violet dérivé du nitrate d'aniline.* Ce violet, d'après M. Béchamp, ne possède ni les propriétés de l'indisine, ni celles du second violet.

4° *Violets de substitution de la fuchsine.* Comme exemple, M. Béchamp cite la couleur violette, obtenue en attaquant la fuchsine par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse.

CARACTÈRES DU VIOLET AU BICHROMATE OU INDISINE.

Le violet au chromate peut être obtenu cristallisé ; dans cet état, obtenu pour la première fois par M. Scheurer-Kestner, il ressemble beaucoup à la murexide, et présente comme elle un éclat métallique bronzé.

Quoique peu soluble dans l'eau, il colore ce liquide en violet intense.

Il se dissout facilement dans l'alcool, l'aniline, l'acétone, la glycérine, l'acide tartrique et l'acide acétique. — Il est insoluble dans l'huile de naphte et le sulfure de carbone.

Il est soluble avec une couleur bleue ou bleu verdâtre dans l'acide sulfurique. Par l'addition de l'eau, la solution passe au rouge violacé, et n'est décolorée ni par un grand excès d'ammoniaque, ni par un excès de bisulfite de potasse. Si dans la dissolution sulfurique étendue d'eau, ou dans celle qui a été traitée par le bisulfite, on ajoute un excès d'acide hydrochlorique fumant, la liqueur passe au bleu indigo, pour revenir au rouge violacé, lorsqu'on l'étend d'eau (M. Béchamp).

L'indisine est précipitée de ses dissolutions aqueuses par l'eau, les alcalis, et même l'eau chargée de sels alcalins neutres ou de sels métalliques. Elle ne forme pas de laques avec les oxydes métalliques. Sa dissolution alcoolique, récemment décolorée par l'eau de chlore, est ramenée au violet par l'acide sulfureux ou les sulfites. Elle est réduite par l'acide sulfureux en présence du zinc [mélange réducteur de M. Schœnbein (1)], ou par l'étain, en présence de l'acide chlorhydrique, et ne revient plus qu'au violet-rouge par l'addition du chlore ou des autres oxydants (M. Scheurer-Kestner).

L'indisine ne peut pas être sublimée; traitée par l'acide nitrique faible et bouillant, elle jaunit rapidement et donne lieu à un dépôt rouge pulvérulent qui augmente par l'évaporation de la liqueur.

C'est dans l'acide acétique très-concentré que l'indisine cristallise le plus facilement (M. Scheurer-Kestner).

Elle se réduit dans les mêmes circonstances que l'indigo; comme lui elle se décolore et entre en dissolution, lorsqu'on la met en contact avec de la potasse et un agent réducteur, protoxyde d'étain, sulfure d'arsenic, glucose, etc. — Par l'action de l'air ou des corps oxydants, elle reprend sa couleur violette primitive (M. Persoz).

A ces caractères qui sont ceux de l'indisine avant les recherches de M. Perkin sur la mauvéine, il faut ajouter ceux assignés par M. Perkin aux sels de mauvéine. — (*Voir à l'appendice la note n° 10.*)

(1) *Journal fur. prakt. Chemie.* T. LXI, p. 193.

facturiers qui fabriquent l'acide arsénique pour la production de la rosaniline.

Dans l'usine de M. Scheurer-Kestner, l'oxydation de l'acide arsénieux a lieu dans de grandes bonbonnes en verre, communiquant avec un tuyau de plomb, au moyen duquel les vapeurs nitreuses qui se dégagent en grande quantité, sont conduites dans l'une des chambres de plomb de l'usine.

Procédé et observations de M. Rangod-Péchiney. — Au moment de mettre sous presse, nous recevons de M. Rangod-Péchiney, chimiste de beaucoup de mérite, les renseignements ci-dessous, concernant le mode de fabrication de l'acide arsénique établi par lui dans une usine de Lyon, il y a quelques années.

« Dans la fabrication de l'acide arsénique, nous écrit M. Rangod-Péchiney, quelques inconvénients sont à éviter, entre autres : d'abord la prise en masse de l'acide arsénieux mis en présence de l'acide nitrique, ce qui rend l'attaque longue et difficile ; puis la perte, ou mieux la non-utilisation complète de l'acide nitrique. On sait, en effet, que si l'acide nitrique est réduit à l'état de bioxyde d'azote, ou seulement d'acide hyponitrique, trois, ou seulement un équivalent d'oxygène, concourent à l'oxydation de l'acide arsénieux.

« Voici le mode d'opérer qui réussit le mieux à éviter les difficultés qui précèdent et que sa simplicité rend essentiellement pratique :

« Dans des bonbonnes de 250 à 300 litres, pourvues d'une large ouverture bouchée par un couvercle à fermeture hydraulique, on introduit 90 kilog. d'acide nitrique à 36°, qu'on additionne d'eau pure pour abaisser le degré aréométrique à 28 ou 29. On jette dans cet acide étendu 100 kil. d'acide arsénieux commercial blanc en poudre. La réaction ne tarde pas à commencer, mais grâce à la dilution de l'acide, elle est lente et régulière. Il va sans dire que les bonbonnes sont munies de tuyaux de dégagement destinés à conduire les gaz nitrés là où l'on juge convenable de les utiliser.

« Au bout de vingt-quatre heures, l'acide arsénieux

est passé d'une manière complète à l'état de dissolution. Cette dissolution, si elle a été exactement faite avec les proportions que nous avons indiquées, renferme encore un peu d'acide nitrique non décomposé. — On fait alors bouillir cette dissolution dans une chaudière de fonte émaillée, et, quand elle est en pleine ébullition, on y ajoute par petites portions de l'acide arsénieux en poudre, et ce, jusqu'à ce qu'une nouvelle portion ne détermine plus de dégagement de vapeurs nitreuses.

« Il convient alors de s'assurer que le liquide ne contient réellement plus aucune trace d'acide nitrique, produit excessivement nuisible dans la fabrication des couleurs d'aniline. On prend donc une petite quantité de la dissolution arsénique, on l'étend d'eau et on y verse quelques gouttes de permanganate de potasse. Si ce dernier est décoloré immédiatement, on en conclut la présence d'acide arsénieux non transformé en acide arsénique, et, par conséquent, l'absence certaine de l'acide nitrique, qui n'aurait pas manqué d'opérer cette transformation à la température élevée où se trouve la masse en ébullition.

« Il va sans dire que si le permanganate n'est pas décoloré, il y a lieu de craindre qu'on ait employé une quantité d'acide arsénieux insuffisante à décomposer tout l'acide nitrique. On en ajoute donc encore peu à peu dans le liquide en ébullition, jusqu'à ce que, par la décoloration immédiate du permanganate on soit assuré de la présence d'un peu d'acide arsénieux en excès.

« L'acide arsénique est évaporé jusqu'à 75° Baumé, et mis en bonbonnes lorsqu'il est froid. C'est dans cet état qu'il est livré aux fabriques de couleurs d'aniline. »

Oxychlorure de phosphore ($Ph\,Cl^3\,O^2$). — Ce composé phosphoré, aussi appelé *chloroxyde de phosphore*, s'obtient en introduisant du perchlorure de phosphore dans un ballon à long col contenant un peu d'eau. — Il se dégage de l'acide chlorhydrique, et il se forme un liquide plus lourd que l'eau, que l'on purifie par distillation, en ayant soin de laisser perdre les premières portions du

tartrate ou de chlorure acide d'aniline ou d'un de ses analogues, contenant 500 gr. d'aniline.

Les étoffes ou fibres imprimées ou passées dans le mélange sont alors exposées à l'air durant douze à dix-huit heures, ce qui permet le développement de la couleur éméraldine.

Réactions indiquées par M. Willm (1). — *Septembre* 1860.

Dans son mémoire sur la composition des violets d'aniline, M. Willm rend compte de plusieurs expériences très-intéressantes relatives à la formation du vert d'aniline.

I. Lorsqu'on traite le chlorhydrate d'aniline par une petite quantité de chlorate de potasse, il se produit un précipité vert et une liqueur brune. Lorsqu'on imprègne de cette dernière une feuille de papier joseph, et qu'on expose celle-ci à l'air et à une température de 40 à 50°, le papier prend bientôt une belle nuance vert foncé. En poussant l'action du chlorate de potasse plus loin, on donne naissance à du violet d'aniline et enfin à de la chloraniline.

II. En traitant l'aniline par le chlore, elle se colore en bleu intense, et si l'on opère en présence de l'air, les parties du liquide exposées à l'action de l'oxygène se colorent en vert foncé.

D'après M. E. Kopp et d'après M. Schutzenberger, M. Willm aurait observé le premier la réaction du chlorate de potasse ci-dessus, et MM. Crace-Calvert, Lowe et Clift auraient, après M. Willm, fait breveter en Angleterre la génération des couleurs vertes et bleues obtenues sur tissus par cette réaction. — Nous ferons seulement observer à ce sujet que la patente anglaise des chimistes sus-nommés est du 11 juin 1860, tandis que le travail de M. Willm n'a été publié que le 27 juin de la même année.

(1) M. Willm, *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse.* T. 30, p. 360, 27 juin 1860.
Rapport sur le mémoire de M. Willm, par M. Scheurer-Kestner, 27 juin 1860.
M. Willm, *Répertoire de Chimie pure.* Septembre 1860, p. 204.

La réaction indiquée par M. Fritzche passe dans tous les cas avant les précédentes.

Réaction verte indiquée par M. Fritzche. — Action d'une solution de chlorate de potasse dans l'acide chlorhydrique, sur les sels d'aniline. — (*Voir aux bleus d'aniline.*)

Réactions vertes décrites par M. E. Kopp. — 1861. — Action du chlorate de potasse sur le nitrate ou le chlorhydrate d'aniline. — Caractères du précipité *a*. — (*Voir aux bleus d'aniline.*)

Action du perchlorure de fer anhydre ou hydraté sur le nitrate d'aniline. — (*Voir aux bleus d'aniline.*)

Action du prussiate rouge sec sur le nitrate d'aniline sec. — (*Voir aux bleus d'aniline.*)

De toutes les réactions mentionnées par M. E. Kopp, il ressort, d'après ce chimiste, que l'*azurine* et l'*éméraldine* de MM. Calvert, Lowe et Clift ne sont qu'un seul et même corps qui est bleu à l'état neutre, et qui passe au vert sous l'influence des acides.

Procédé de M. Persoz fils. — Cet habile chimiste obtient aisément du vert d'aniline en mélangeant deux solutions de chlorhydrate d'aniline et de perchlorure de fer, et chauffant quelques instants.

La matière colorante se sépare sous forme d'un précipité vert foncé insoluble dans l'alcool et l'éther, soluble dans l'aniline et dans l'acide phénique.

1861.

VERT D'ANILINE (1).

Procédé de M. Ch. Lauth.

D'après M. Ch. Lauth, en régularisant l'action de l'acide iodique sur l'aniline on obtient du vert d'aniline, dont il ne décrit pas les propriétés.

(1) Le *Technologiste*. — Novembre 1861.

1862.

MATIÈRE COLORANTE VERTE.

Procédé de M. DELVAUX.

(Brevet d'invention du 28 mars 1862. — N° 53,535).

Lorsqu'on chauffe du chlorhydrate d'aniline de manière à le mettre en fusion, et lorsqu'on maintient la température entre 220 à 250 degrés, il se forme une matière colorante *verte* qui est soluble dans l'eau. Cette couleur est applicable à la teinture et à l'impression.

VERT D'ANILINE OU ANILINE VERTE.

Procédé de M. CHERPIN père (1).

(Brevet du 28 octobre 1862. — N° 56,109, pris au nom de M. C.-J. USÈBE) (2).

« A une dissolution de rosaniline dans un acide minéral, comme l'acide sulfurique, chlorhydrique, etc., on ajoute

(1) La découverte du vert d'aniline, connu sous le nom de *vert Usèbe*, est due à M. Cherpin père. Elle fut faite par ce dernier, en 1862, dans le laboratoire de la fabrique de M. Usèbe, à St-Ouen (Seine), où M. Cherpin père était, à cette époque, employé comme contre-maître.

Cette découverte serait due au hasard.

On la raconte ainsi :

M. Cherpin père s'occupait du bleu d'aldéhyde qui, comme on le sait, est le résultat de l'action de l'aldéhyde éthylique sur les sels de rosaniline, et cherchait surtout le moyen de donner de la fixité à cette belle couleur, malheureusement si instable. Ne pouvant y parvenir, un photographe de ses amis lui apprit un jour que pour fixer les épreuves photographiques, on les plongeait dans une dissolution d'hyposulfite de soude. Quel ne fut pas l'étonnement de M. Cherpin, en se servant de ce moyen incroyable, de produire du vert croyant avoir fixé le bleu.

A force de patientes recherches, d'autant plus longues que M. Cherpin père n'est pas chimiste, ce dernier finit par produire industriellement le vert en pâte, dont l'exploitation fut faite pendant quelque temps par la maison Muller, de Bâle.

Cette découverte fut payée 50,000 francs à M. Cherpin père, par M. C.-J. Usèbe, — et le brevet fut pris au nom de ce dernier.

(2) L'*Invention*. — Année 1863, page 254.

un hydrure de la série acétique, par exemple, l'hydrure d'acétyle ou adhéhyde, et on abandonne la liqueur à elle-même pendant un temps qui peut varier de 12 à 18 heures environ, suivant la température ambiante, et la quantité d'acide et d'hydrure employée, jusqu'à ce que le bain donne une teinture bleu verdâtre. On étend alors la liqueur d'eau acidulée de manière à éviter de précipiter le bleu formé, et on y ajoute peu à peu un hyposulfite alcalin, en maintenant toujours un excès d'acide dans le bain, à mesure qu'il se neutralise par l'alcali de l'hyposulfite. On chauffe à l'ébullition, tant pour favoriser l'action de l'hyposulfite que pour chasser l'excès d'acide sulfureux provenant de sa décomposition, et on filtre bouillant pour séparer le soufre libre. On a ainsi une liqueur qui donne une teinture d'un vert d'autant plus jaune, qu'on a employé une plus grande quantité d'hyposulfite. »

VERT D'ANILINE. — *Vert lumière, par un « manufacturier »* (1). — 1864 — 15 avril.

Perfectionnements apportés au procédé de MM. CHERPIN *et* USÈBE.

Le procédé indiqué par ledit manufacturier qui garde l'anonyme est le suivant :

On prend :

150 gr. rouge d'aniline cristallisé (sulfate de rosaniline).

450 gr. d'un mélange, préparé d'avance et froid, de 3 kil. acide sulfurique et 1 kil. d'eau.

Quand le rouge est parfaitement dissous, on y ajoute en remuant :

225 gr. d'aldéhyde, préparée au bichromate de potasse.

(1) *Note adressée par « un manufacturier »* à M. le Dr Quesneville, directeur du *Moniteur scientifique*. T. 6, 176e livr., 15 avril 1864.

de ce métal obtenu dans une opération précédente, on le broie et on le mélange à 20, à 25 pour 100 de menu de houille ou autre matière charbonneuse. Le mélange est alors soumis dans une cornue à l'action de la chaleur, jusqu'à réduction du métal, en ayant bien soin de maintenir la température au-dessous de la fusion du fer. La chaleur rouge paraît être le degré requis, et le travail est terminé en huit à douze heures.

« Le métal finement divisé qu'on obtient ainsi étant très-disposé à s'oxyder de nouveau, quand on l'expose à l'air, il convient d'appliquer un récipient métallique sur la bouche de la cornue dans laquelle on brasse le métal, et qu'on ferme ensuite jusqu'à ce que celui-ci soit refroidi. C'est le fer, dans ce grand état de division, qu'on emploie à la fabrication de l'aniline ou des mêmes corps analogues, de la même manière qu'on se sert actuellement du fer ordinaire, pour cet objet.

« Quand on commence à fabriquer de l'aniline, on fait usage de la tournure et des copeaux de forage, ces matières s'oxydent pendant l'opération et sont, par conséquent, dans un état propre à être converties en métal excessivement divisé, ainsi qu'on l'a expliqué plus haut (1). »

AUTRES CORPS RÉDUCTEURS.

Nous ne dirons rien de l'hydrogène sulfuré, dont la préparation est des plus faciles et se trouve dans tous les traités de chimie.

Quant aux sulfures alcalins, nous rappellerons que le monosulfure de sodium, l'acide sulfureux en dissolution, les sulfites et surtout les hyposulfites et les cyanures, sont fabriqués industriellement dans les usines de produits chimiques.

Pour les sulfhydrates de sulfures, celui qui remplit le mieux le but, comme agent réducteur, est le *sulfhydrate d'ammoniaque*. — On prépare ce sulfure soluble en faisant passer, jusqu'à refus, de l'hydrogène sulfuré lavé dans de l'ammoniaque ordinaire.

(1) *Technologiste*, mars 1864.

De l'ammoniaque bien saturée d'hydrogène sulfuré ne doit pas précipiter la dissolution de sulfate de magnésie.

Sulfocyanure de potassium ($KCy\ S^2$). — Ce réactif se prépare facilement en faisant fondre et en calcinant un mélange de 46 parties de cyanoferrure de potassium, 17 parties de carbonate de potasse et 16 parties de soufre; la masse calcinée est reprise par l'alcool bouillant, qui abandonne, par le refroidissement, une belle cristallisation de *sulfocyanure* de potassium.

Les protosels de fer et d'étain, principalement le sulfate de fer et le protochlorure d'étain (sel d'étain) sont des produits qu'on trouve à bas prix dans les arts.

Le chlore se produit avec une extrême facilité. Voir sa préparation dans tous les livres de chimie.

Nous avons dit quelques mots de l'*eau chlorée* (p. 81).

Le brome et l'iode se trouvent dans le commerce.

AGENTS CHLORURANTS, ETC.

Nous donnerons quelques renseignements sur certains réactifs de cette troisième classe.

Chlorures de carbone. — Nous n'examinerons que le *perchlorure* ($C^2\,Cl^4$), découvert par M. Regnault.

Procédé de M. Regnault. — On obtient le perchlorure de carbone, par le procédé de M. Regnault, en soumettant le chloroforme ou l'éther méthylique à l'action d'un excès de chlore. Si on emploie le chloroforme, on place ce corps dans une cornue tubulée munie de son récipient, et on fait arriver par la tubulure un courant de chlore lavé et sec dans le liquide. La réaction est facilitée en chauffant légèrement la cornue. — Le produit est distillé à plusieurs reprises dans un courant de chlore jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'acide chlorhydrique. Le liquide, après avoir été agité avec un peu de mercure qui lui enlève du chlore libre, est soumis à la distillation.

Procédé de MM. Wœhler et Kolbe. — Ces chimistes préparent facilement le perchlorure de carbone en faisant passer dans un tube de porcelaine chauffé au rouge et

férentes du procédé de ces derniers. Il donne en outre le moyen d'obtenir la couleur verte à l'état solide.

Pour préparer la couleur verte, on verse dans une cornue à col droit, 1 partie de fuchsine cristallisée avec un mélange de 1 1/2 partie d'acide sulfurique et 1/2 partie d'eau froide, on dissout à une chaleur modérée, on laisse refroidir et on y ajoute 4 parties de l'aldéhyde préparé par le procédé X··· (?)

La solution se colore aussitôt en violet, on chauffe la cornue au bain-marie, en la tenant par le col quelques minutes; aussitôt que la liqueur prend une couleur bleue, on retire cette cornue du feu.

Pour essayer cette liqueur, on en jette une goutte dans une certaine quantité d'eau aiguisée par l'acide sulfurique, elle doit, avec effervescence, développer une belle couleur bleu pur. Si elle prend une teinte violette ou se nuance en violacé, il faut réintégrer la cornue dans le bain-marie, jusqu'au développement de la couleur bleue. —Dans cet état, on verse dans cette cornue de l'eau bouillante et en même temps de l'hyposulfite de soude, on agite le tout, on filtre à travers une chausse doublée en papier pour éviter que la matière ne se salisse, et ces résidus sont traités par l'eau chaude jusqu'à complet épuisement.

La liqueur filtrée est abandonnée au repos pendant 24 heures, alors on la filtre une seconde fois, on la précipite par du chlorure de zinc à 52° Baumé et une solution de soude de 17° Baumé, et on filtre encore une fois. La masse qui reste sur le filtre est la matière colorante verte qu'on fait sécher à une température de 30 à 50° C. dans une étuve, et qu'on réduit en poudre.

VERT D'ANILINE LUMIÈRE, *de M. Ch. Lauth.*

Procédé de M. CHARLES LAUTH.

(Brevet d'invention du 28 décembre 1865. — N° 69,848).

Le procédé de M. Ch. Lauth consiste à faire réagir sur une dissolution de bleu de rosaniline, des corps autres

que les hyposulfites alcalins et capables, dans la réaction, de mettre du soufre en liberté.

M. Ch. Lauth fait par exemple un mélange de :

Rosaniline.	1 part.
Eau.	2
Acide sulfurique.	2

La dissolution du rouge étant effectuée, il ajoute 4 à 6 parties d'aldéhyde.

La rosaniline étant transformée en bleu, on verse la solution dans une dissolution chaude faite avec 500 parties d'eau chaude et 1 partie de foie de soufre (polysulfure). — On élève la température suivant la nuance qu'on veut obtenir. On laisse reposer, puis on filtre, et on a une dissolution verte propre à teindre la soie et la laine.

1866.

VERT DE ROSANILINE (1).

Procédé de MM. WANKLIN (JAMES-ALFRED) ET PARAF (ALFRED).

(Patente anglaise du 14 août 1866. — Brevet français du 14 août 1866. — N° 72,880).

« *Le vert d'aniline* employé dans l'industrie de la teinture jusqu'à présent, était dû presque exclusivement à l'action toute particulière et encore inexpliquée de l'aldéhyde sur les sels de rosaniline. Tous les essais tentés pour la production du vert sans le concours de l'aldéhyde étaient demeurés à peu près sans résultats, lorsque MM. Wanklin et Paraf furent conduits à observer le fait suivant, qui leur servit de point de départ à la génération de la nouvelle matière colorante.

« Ayant reconnu que dans la production du *violet Hofmann*, l'iodure d'isopropyle pouvait remplacer l'iodure d'éthyle, ils observèrent que lorsque l'action de ces iodures s'accomplissait dans certaines conditions, une ma-

(1) Ce vert est fabriqué par la maison G. Dolfus, de Bâle. — On pouvait en voir un échantillon à la classe 44, — Suisse, — vitrine 36.

PRÉPARATION DE L'ALDÉHYDE POUR LA FABRICATION DU VERT D'ANILINE.

On prend 350 parties d'acide sulfurique auxquels on mélange 150 parties d'eau, et à peu près 320 parties d'alcool du commerce à 90° cent.

Ce mélange est introduit dans un vase en verre ou en terre armé, dans le bas, d'un robinet, d'où on le laisse écouler lentement dans un vase en verre. — Ce dernier est pourvu d'une ouverture pour y introduire un entonnoir en verre et contient environ 300 parties de bichromate de potasse en petits morceaux, et 150 parties d'eau. Ce vase est chauffé au bain-marie, au bain de sable ou à feu nu, et les matières qui se dégagent sont reçues dans un réfrigérant renfermant de l'eau et un serpentin.

L'aldéhyde ainsi préparé est rectifié 2 fois dans une cornue à robinet en verre ou en terre, et les produits reçus de même dans un réfrigérant (1).

Iodure d'amyle. — Ce composé est obtenu au moyen de l'huile de fusel (huile de vin, de pomme de terre, alcool amylique) rectifiée, sur laquelle on fait réagir de l'iode et du phosphore.

A cet effet, on fait dissoudre par petites portions 4 parties d'iode dans 7 parties d'alcool amylique, et avant chaque nouvelle addition d'iode, on introduit dans le liquide un morceau de phosphore, jusqu'à ce que la liqueur soit presqu'entièrement décolorée.

Le produit ainsi obtenu possède une consistance huileuse et exhale à l'air d'abondantes vapeurs d'acide iodhydrique.

On le distille en mettant de côté les premières portions. L'iodure d'amyle passe entre 120 et 160°. On le lave avec un peu d'eau pour enlever de l'acide iodhydrique qu'il contient encore; on le dessèche sur du chlorure de calcium fondu, et on le rectifie de nouveau. Le produit qui distille à 146° est l'iodure amylique le plus pur. C'est le composé ainsi obtenu qu'on fait réagir sur la chinoline pour la production de la *cyanine*.

(1) Extrait du *Technologiste*, avril 1865.

Préparation de l'essence de térébenthine bromée, pour le violet d'aniline.

Procédé de M. W.-H. Perkin (1).

On prépare ce réactif en prenant un matras de 2 litres qu'on remplit à moitié d'eau ; on y verse du brome jusqu'à ce que le fond en soit couvert sur une épaisseur de 12 à 13 millimètres. Puis, sur la surface de l'eau, on verse une couche de 8 mill. d'épaisseur d'essence de térébenthine, on agite le matras d'abord avec précaution pour éviter une action trop violente. Quand toute l'essence a été absorbée, on verse une autre couche et on procède comme auparavant, en continuant ainsi jusqu'à ce que tout le brome soit combiné, ce qu'on aperçoit en ce qu'il cesse de colorer l'eau. L'essence bromée tombe au fond du matras ; on décante l'eau, on lave pour débarrasser de l'acide, d'abord avec une solution faible de potasse, puis avec l'eau.

On peut aussi préparer l'essence bromée en la versant dans du brome jusqu'à cessation de toute action, puis lavant à la potasse et l'eau comme ci-dessus.

Préparation de l'acide benzoïque, par l'acide phtalique dérivé de la naphtaline.

Procédé de MM. P. et E. Depouilly frères (2).

L'acide benzoïque a été jusqu'à ce jour un produit naturel, qu'on pouvait extraire soit du benjoin, soit de l'urine des herbivores, principalement de l'urine de vache.

Le procédé de MM. Depouilly frères, exploité par la maison J. Casthelaz, est basé sur la transformation de l'acide phtalique en acide benzoïque.

Le dédoublement de l'acide phtalique en acide carbonique et en acide benzoïque avait été prévu par Gerhardt,

(1) Le *Technologiste*, novembre 1865.

(2) Le procédé de MM. Depouilly frères a été communiqué à la Société industrielle, en février-mars 1865, du Bulletin de laquelle nous l'extrayons.

« Il serait à désirer que quelque habile fabricant de couleurs d'aniline, à l'exemple de MM. Poirier et Chappat, tentât d'arriver au même résultat sans le concours de l'iode. Cet essai, s'il réussissait, serait d'une importance considérable dans l'avenir industriel de la nouvelle couleur verte.

« Déjà, M. Lauth a signalé un fait analogue qui laisse l'espoir d'arriver au résultat prévu. Le chlorure de benzile (toluène monochloré) produit à chaud, a la propriété de faire passer la rosaniline à l'état de violet, d'une manière analogue à l'iodure d'éthyle. Convenablement approprié, un deuxième, troisième et même quatrième traitement du chlorure de benzile agissant en présence de l'esprit de bois sur la base, l'alcali, libre du violet qu'il aurait engendré avec la rosaniline, pourrait peut-être donner naissance à une matière colorante verte. Ainsi produite, cette couleur serait d'une fabrication peu coûteuse, car la formation du toluène monochloré est facile et régulière. M. Coupier pourrait livrer ce produit en quantités considérables et à un prix inférieur, certainement, à la toluidine.

« Nous croyons que l'avenir de ce nouveau vert dépend de ce perfectionnement. »

VERT DÉRIVÉ DE L'ÉTHYLROSANILINE OU PICRATE D'ÉTHYLROSANILINE OU *picrate de triéthylrosaniline.*

Procédé de M. Jules KEISSER, *de Lyon.*

(Brevet d'invention du 18 avril 1866. — N° 71,625. — Certificat d'addition du 21 novembre 1866).

M. Jules Keisser prépare tout d'abord la *triéthylrosaniline* ou base du violet-bleu Hofmann.

Pour cela, on dissout 1 partie de ce violet dans 3 p. d'alcool à 90°, et on ajoute à la solution de 1/2 à 1 partie d'iodure d'éthyle. Après avoir chauffé pendant une demi-heure dans un vase clos ou dans un vase muni d'un condensateur Payen, on ajoute de 1 à 2 parties de potasse ou de soude caustique, puis l'on continue de chauffer pendant 3 à 4 heures.

Au bout de ce temps, on lave parfaitement le produit avec de l'eau bouillante pour enlever toute la potasse, et en ayant soin de recueillir les premières eaux qui contiennent les iodures alcalins, afin de retrouver une partie de l'iode employé. Le résidu pâteux et noirâtre est la base *triéthylrosaniline*. On la fait bouillir avec 5 à 600 fois son poids d'eau, quantité dans laquelle elle est entièrement soluble à 100° C. La solution filtrée à chaud est additionnée avec précaution, et en agitant continuellement, d'une solution aqueuse et chaude d'acide picrique.

Lorsque le mélange a acquis une nuance vert-jaune très-prononcée, on cesse d'ajouter l'acide picrique et on laisse refroidir et reposer 24 heures. Après ce laps de temps, on recueille par décantation ou par filtration le dépôt de *picrate de triéthylrosaniline* qui est séché et peut alors être livré au commerce. Pour teindre, on le fait dissoudre dans l'alcool et on verse la solution alcoolique dans le bain de teinture, en ayant soin d'opérer comme pour les autres couleurs d'aniline.

VERT DE TOLUIDINE.

Procédé de M. SCHLUMBERGER (Jules-Albert).

(Brevet du 28 novembre 1866.— N° 73,865. — Brevet belge du 15 décembre 1866. — N° 20,544, prenant date le 30 novembre 1866).

Dans une partie et demie d'acide sulfurique à 66°, on ajoute 1 partie de rosotoluidine. La dissolution étant opérée, l'on y verse, en agitant, 4 parties d'aldéhyde (hydrure d'acétyle).

Lorsque, au bout d'un temps plus ou moins long, la nuance rouge primitive sera devenue d'un beau bleu pur, on versera le tout dans la dissolution suivante :

Dans 100 parties d'eau bouillante, l'on ajoute 2 parties hyposulfite de soude, et on laissera le vert se développer.

Ce procédé, comme on le voit, est le même que celui breveté par M. Usèbe pour l'obtention du premier vert de rosaniline employé avec succès en teinture.

Nous rappellerons que ce qu'on nomme aujourd'hui *rosotoluidine* n'est autre chose que le *rouge de toluène* de M. Coupier.

D'après M. Alfraise, la rosotoluidine ne serait que de la rosaniline plus ou moins pure. Voici l'essai sur lequel M. Alfraise base son assertion.

« Nous prîmes 500 grammes de toluène obtenu par M. Coupier et bouillant de 110 à 112°; nous les introduisîmes dans un ballon avec 1 kilog. d'acide sulfurique fumant. Le tout fut maintenu pendant 1 heure dans un bain-marie d'eau bouillante, en ayant soin d'agiter continuellement le ballon. — La masse étendue d'eau fut saturée à chaud par du carbonate de baryte pulvérisé; filtrées, les liqueurs furent concentrées et soumises à la cristallisation pendant un jour ou deux. — L'eau-mère écoulée laissa voir deux produits différents : le sulfotoluénate de baryte (toluénylsulfite de baryte $C^{14}H^7BaS^2O^6$) cristallisé en belles écailles blanches, et le sulfobenzidate de baryte (phénylsulfite de baryte $C^{12}H^5BaS^2O^6$) qui s'était déposé en croûtes mamelonnées, sans forme cristalline. »

D'après M. Rosenstiehl, l'alcali huileux qui constitue l'eau-mère de la cristallisation de la toluidine, serait un alcaloïde nouveau différent de l'aniline et de la toluidine, « peut-être un isomère de la toluidine ou un mélange d'alcaloïdes, possédant le même point d'ébullition. »

M. Alfraise ne partage pas cette opinion. Pour ce chimiste, cet alcali huileux avec lequel M. Coupier prépare son *rouge de toluène*, contient de l'aniline. Pour le prouver, M. Alfraise fit l'essai suivant :

Avec cet alcali huileux, il fit de l'oxalate qu'il fit cristalliser, égoutter et sécher.

« Nous l'avons introduit (l'oxalate) dans un ballon en verre que nous avons maintenu dans un bain d'huile chauffé pendant 2 heures à 250°. Au bout de ce temps, tout dégagement de gaz a cessé, il reste une masse blanchâtre qu'on lave à l'eau chaude, laquelle enlève l'oxalate de toluidine non transformé et laisse l'oxanilide

diphényloxamide ($C^{28}H^{12}N^2O^4$) à l'état insoluble. — On la reprend par l'alcool absolu bouillant qui, par le refroidissement, laisse cristalliser des paillettes brillantes d'un éclat argentin. »

Cette *diphényloxamide* fut transformée en acide sulfanilique qui, distillé sur de la chaux, donna de l'aniline.

OLIVE D'ANILINE.

Recette de M. SACC (1).

Eau....................	300 parties.
Farine..................	36
Chlorate de potasse...........	15
Acétate de cuivre............	15
Acide nitrique..............	10
Aniline..................	20

Les tissus de coton ou de soie sont imbibés dans cette solution, — étendus dans des étuves à basse température et lavés 24 heures après.

(1) *Sur le noir des alcaloïdes*, par Camille Kœchlin. *Moniteur scientifique*. T. 7, 209e livr., 1er sept. 1865, p. 773.

CHAPITRE VI.

Bruns d'aniline.

Syn. : Brun d'aniline.
Couleur brune d'aniline.
Puce fuchsine (M. H. Kœchlin).
Brun de leucaniline (Idem).

Dans cette classe des bruns d'aniline, nous faisons entrer les grenats et les couleurs marron.

MARRON D'ANILINE.

Procédé de MM. De Laire *et* Girard (1).

(Brevet pris à Lyon, le 3 mars 1863. — N° 57,557).

Ces chimistes obtiennent cette couleur marron par l'action des rouges, bleus et violets d'aniline sur certains sels d'aniline secs.

De préférence, ils emploient 4 parties de chlorhydrate d'aniline sec pour 1 partie de fuchsine anhydre à l'acide arsénique. — Le sel d'aniline est d'abord fondu, puis on ajoute peu à peu la fuchsine dans le sel en fusion, et l'on chauffe le tout pendant quelques heures jusqu'à l'ébullition du chlorhydrate d'aniline (240°). — Le brun se forme tout d'un coup, on arrête l'opération quand il se dégage des vapeurs jaunes et qu'il se manifeste une odeur alliacée.

Le brun obtenu est soluble dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique. — On le purifie en le précipitant de ses solutions par le sel marin ou les alcalis, lavant, puis redissolvant dans le véhicule approprié.

(1) *London Journal of Arts*. Décembre 1863, p. 348.
Cette source que je trouve dans l'ouvrage de M. Schutzenberger amène à supposer qu'il existe une patente anglaise.

BRUN D'ANILINE.

Procédé de M. C. Sieberg, *chimiste à Glasgow.* — 1864.

M. Sieberg prépare ce brun en utilisant de la manière suivante la matière colorante précipitée provenant des eaux-mères de sa fabrication de rouge d'aniline (voir la description, — année 1864, tome I, p. 407).

« A cet effet, dit M. Sieberg, on chauffe une partie de chlorhydrate d'aniline jusqu'au point de fusion, puis on ajoute 1/2 partie de la matière colorante ci-dessus, en chauffant au bain de sable, jusqu'à ce que la couleur brune se développe. Le produit est mélangé à 2 parties de carbonate de soude cristallisé et 25 litres d'eau chaude, bien brassé, puis la solution est décantée et le brun lavé plusieurs fois avec l'eau. A cet état, il se présente sous la forme d'une masse brun-noir ayant l'aspect du goudron.

« 5 kilog. de ce brun brut sont dissous dans 45 litres d'alcool; on ajoute 65 litres d'eau et on agite avec soin; la solution claire, après le repos, est propre à être livrée au commerce et fournit un très-beau brun. »

APPLICATION DE LA LEUCANILINE.

BRUN ET NOIR D'ANILINE. — PUCE FUCHSINE.

Procédé de M. Horace Kœchlin (1).

« Lorsqu'on traite la leucaniline, la rosaniline ou l'un de ses sels, par des composés riches en oxygène, ces corps se transforment dans le produit brun de Hofmann, produit sur l'application duquel je désire entrer dans quelques détails.

« Je dois à M. L. Durand, l'un des inventeurs du procédé de rouge d'aniline au nitrate de mercure, la leucaniline dont je me suis servi. M. Durand l'a préparée en faisant bouillir une dissolution aqueuse de fuchsine avec du zinc en poudre. Au bout de quelques minutes d'ébul-

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse.* Août 1865.

lition, la fuchsine est réduite; la plus grande partie de la leucaniline est entraînée par l'oxyde de zinc. Après avoir filtré, on traite le résidu par l'alcool, qui dissout la leucaniline; on évapore; la leucaniline se présente alors sous l'aspect d'une masse jaune résineuse.

« J'ai remplacé, dans le noir d'aniline au sulfure de cuivre, l'aniline par du tartrate de leucaniline ou par de la fuchsine; après l'impression de la couleur, j'ai fait subir aux échantillons les mêmes opérations que pour le noir d'aniline oxydé, etc.; cela m'a donné un puce qui résiste assez bien à l'air, aux acides, aux alcalis et aux savonnages.

« Si l'on veut fixer la couleur par vaporisage, l'emploi du sulfure de cuivre n'est pas indispensable.

« Sur laine, le puce fuchsine remplace avantageusement les puces d'orseille.

« Voici comment j'ai préparé la couleur n° 1, que j'ai déposée sur le bureau :

Dissolution de fuchsine à 50 gram. par litre d'alcool	25	centilit.
Eau de gomme	75	—
Acide oxalique	50	gram.
Chlorate de potasse	25	—

« Les n°s 2, 3, 4 et 5 sont additionnés de carmin d'indigo.

« On peut obtenir ainsi tous les tons du grenat jusqu'au noir. Si l'on veut un grenat plus rouge, il faut diminuer l'oxydation, prendre moins de chlorate de potasse ou moins d'acide oxalique. Pour avoir plus jaune, il suffit d'ajouter à la couleur une laque jaune qui ne soit pas à base de protoxyde d'étain, qui entraverait l'oxydation et donnerait des grenats plus rouges, tels que ceux des échantillons 6, 7, 8 et 9.

« En traitant une dissolution de fuchsine par du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique, j'ai obtenu le composé puce dont parle Hofmann. Ce produit est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'acide sulfurique concentré; une addition d'eau le précipite de sa dissolu-

tion alcoolique et sulfurique. Il peut être fixé sur coton au moyen de l'albumine.

« Le picrate d'ammoniaque, réduit comme la fuchsine par le zinc divisé, donne une matière colorante rouge-brun qui teint la laine. Ce composé est sans doute le pichramate d'ammoniaque.

« M. Durand a fait une application de la propriété qu'a le zinc divisé de réduire en peu de temps les couleurs d'aniline. Il imprime du zinc sur un tissu teint en rouge, en violet, en bleu ou en vert d'aniline, etc., vaporise et lave. La couleur détruite sous le zinc, laisse un enlevage blanc. Le produit incolore, formé par cette réaction, est encore la leucaniline.

« Le zinc peut aussi servir de réserve pour le noir d'aniline.

« M. Durand a non-seulement breveté le zinc, mais tous les métaux qui réduisent les couleurs d'aniline, étain, etc., ainsi que le cyanure de potassium. »

BRUN D'ANILINE.

Procédé de M. le Dr EMIL. JACOBSEN (1).

« Quand on introduit dans un matras d'une assez grande capacité 1 partie d'*acide picrique* et 2 parties d'*aniline du commerce*, le mélange s'échauffe, dit M. le Dr Emil. Jacobsen, et l'acide picrique se dissout, surtout si on a recours à l'agitation du matras et à la chaleur du bain-marie, en un liquide épais, jaune orangé. Si on chauffe ce liquide dans un bain de glycérine jusqu'à 110° à 120° C., il brunit de plus en plus et dégage des vapeurs aqueuses. En portant la température jusqu'à 140° à 160°, la liqueur noircit et s'épaissit sous la forme d'une masse qui dégage de l'ammoniaque, et enfin, si on élève la température jusqu'à 170° à 175°, l'ébullition devient tellement tumultueuse, qu'il est difficile d'empêcher la liqueur de se déverser hors du

(1) *Chemisch-technisches Repertorium* du Dr Emil. Jacobsen. — Berlin, 1865, 2e semestre.
Le Technologiste. Janvier 1866.

matras. La température s'élève ainsi d'elle-même jusqu'à 200°.

« Afin d'éviter cette réaction, on maintient la température à 140°, et au plus à 160°, aussi longtemps (quelques heures environ) qu'il y a dégagement sensible d'ammoniaque ou jusqu'à ce qu'un échantillon qu'on lève et qu'on jette dans l'eau colore encore celle-ci en jaune aussi faible que possible, et que par le refroidissement il se prenne en masse et puisse être aisément broyé et réduit en poudre.

« La fonte noire ainsi préparée est versée, en remuant toujours, dans une eau fortement aiguisée d'acide chlorhydrique, et on l'y fait bouillir à plusieurs reprises pour la débarrasser de l'aniline non décomposée qui y adhère.

« Il est préférable de moudre cette fonte avant de faire bouillir et après son refroidissement, parce qu'il y adhère une matière colorante rouge, que par elle-même il n'est pas facile de chasser en faisant bouillir à plusieurs reprises dans l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique.

« Le résidu bouilli avec l'eau acide est réuni sur un filtre, puis bien lavé d'abord avec une solution étendue de soude, puis avec de l'eau pure. C'est alors une poudre noire amorphe qui, suivant la température à laquelle on a laissé réagir l'acide picrique sur l'aniline, est entièrement ou partiellement soluble dans l'alcool.

« Si on a maintenu la température aussi basse qu'il est possible, toutefois sans interrompre le dégagement de l'ammoniaque qui est nécessaire au développement de la couleur, la matière colorante préparée doit pouvoir se dissoudre entièrement dans l'alcool, mais seulement en partie lorsque la température s'est élevée trop haut.

« La matière colorante purifiée se dissout dans l'alcool qu'elle colore en brun rougeâtre, et mieux dans l'alcool aiguisé par l'acide sulfurique ou auquel on a ajouté de la glycérine. Elle teint directement la soie et la laine ; la soie en couleur corinthe, la laine en brun-noir virant au violet.

« Comme il arrive ordinairement que la couleur contient une petite quantité de la matière colorante rouge

dont il a été question, ainsi que de l'acide picrique non décomposé, on peut, en la chauffant à plusieurs reprises avec l'aniline (dans laquelle elle se dissout), jusqu'à 140° à 150°, température à laquelle on maintient la solution pendant quelque temps, et par un traitement consécutif de la fonte par l'acide chlorhydrique, etc., la purifier plus complétement.

« Si on introduit la fonte dans l'acide sulfurique concentré, elle s'y dissout, et en la versant au bout de quelque temps dans l'eau, et y ajoutant du sel marin, on obtient la même matière colorante sous une forme où elle se dissout plus aisément dans l'alcool.

« La couleur rouge qui se trouve dans l'extrait aqueux de la fonte consiste, ainsi que je m'en suis assuré, en picrate de rosaniline. Sa quantité, comparativement à la couleur brune, varie suivant la manière dont l'opération tout entière a été conduite, de même, du reste, que celle de la matière brune. Par exemple, j'ai obtenu une fois avec 250 gram. d'acide picrique, 500 gram. de matière colorante brune, et 23gr.43 de picrate de rosaniline (l'eau acide de lavage renfermait encore des quantités notables de chlorhydrate d'aniline).

« Depuis peu j'ai réussi à préparer la couleur brune par un moyen plus simple et entièrement soluble dans l'alcool étendu, les alcalis et les acides. (Ce perfectionnement n'est pas indiqué par M. Em. Jacobsen.)

« Enfin, par un troisième moyen, on obtient une couleur qui ressemble beaucoup à celle brune décrite. Pour cela, on ajoute à une solution concentrée de chromate d'ammoniaque une quantité d'aniline du commerce, équivalente à celle de l'acide chromique; dans cet état, il ne se manifeste aucune réaction quand on fait bouillir, mais si on ajoute de l'acide formique jusqu'à ce qu'il y ait réaction acide, le mélange ne tarde pas à se colorer en brun foncé intense, et après une longue ébullition (qu'on prolonge en remplaçant l'eau qui s'évapore), jusqu'à ce que tout l'acide chromique soit réduit, on obtient un gâteau de couleur brune. Ce gâteau, traité par l'acide chlorhydrique étendu et lavé avec l'eau, se dissout entière-

ment dans l'alcool qu'il colore en rouge cerise et qui teint la soie aussi bien que la couleur ci-dessus obtenue avec l'acide picrique et l'aniline. »

BRUN D'ANILINE (1).

Procédé de M. F. WISE. — 1865.

M. F. Wise prend de la rosaniline et la mélange à froid avec l'*acide formique*. Les proportions les plus avantageuses sont 1 partie de rosaniline pour 1 d'acide formique. Le mélange est porté à une température de 140° à 210° C., au moyen de quoi il prend d'abord une couleur écarlate, puis rouge orangé, et enfin jaune orange. Si on interrompt l'opération au rouge écarlate, et après le traitement, qu'on laisse refroidir, l'addition de l'aniline ou de ses analogues, après qu'on a chauffé de nouveau de 180° à 210°, donne lieu à la formation d'une belle matière colorante brune.

Voici encore un procédé basé sur l'action de l'acide formique sur la rosaniline.

Nous trouvons ce procédé, sans nom d'auteur, dans le *Technologiste*, août 1865.

COULEUR BRUNE D'ANILINE.

« On prend 1 p. en poids de rosaniline, et on la mélange avec 1 p. aussi en poids d'acide formique et 1/2 p. d'acétate de soude, et on chauffe le tout à une température de 180° à 200° C. Le mélange commence à fondre au moment où il atteint la température de 140°, et au bout de peu de temps, à mesure que la température s'élève, il paraît brun foncé. Si on le dissout alors dans l'esprit de bois ou l'alcool, on développe une couleur rouge écarlate.

« Si, au lieu d'interrompre l'opération quand le mé-

(1) Voir le procédé de M. E. Jacobsen, dont le troisième procédé est basé sur l'emploi de l'acide formique.

Le Technologiste, Janvier 1866, extrait d'un journal allemand (1865).

lange paraît brun, on poursuit l'application de la chaleur jusqu'à ce qu'il atteigne la température de 260° environ, et qu'on dissolve dans l'esprit de bois ou l'alcool, on voit apparaître une couleur orangé-rouge.

« En poursuivant l'opération jusqu'à ce que le mélange arrive à peu près à la température de 275°, et dissolvant dans les alcools, la couleur devient orangé-jaune.

« Après avoir atteint l'une ou l'autre de ces couleurs, si on laisse refroidir, la matière devient dure, et peut être immédiatement employée à la teinture et à l'impression. Pour préparer la belle matière colorante brune dont il est question, on mélange la matière, après qu'elle est devenue rouge écarlate, avec l'huile d'aniline dans la proportion de 3 p. d'huile pour 1 p. de matière rouge écarlate, puis le tout est chauffé à la température indiquée, et enfin on sépare l'excès d'aniline par les procédés connus. »

GRENAT D'ANILINE.

Procédé de A. SCHULTZ.

« Ce chimiste prépare une matière colorante grenat ou chocolat, en faisant réagir l'acide hypoazotique sur le rouge d'aniline. Il produit aussi les mêmes couleurs par impression ou à la teinture, en imprimant ou teignant le tissu ou la matière en rouge d'aniline, puis traitant par l'acide hypoazotique, ou bien il imprime et teint dans ces mêmes couleurs et fait simultanément emploi du chlorate de potasse ou autre agent d'oxydation, ou enfin, après avoir teint ou imprimé avec ces couleurs, il se sert d'ammoniaque gazeuse pour développer et fixer la matière colorante sur le tissu. »

BRUNS D'ANILINE.

Procédé patenté en Angleterre sous le nom de M. R. SMITH.

« On obtient des bruns d'aniline en faisant réagir l'acide salycilique sur les rouges d'aniline. »

CHAPITRE VII.

Noirs et gris d'aniline.

Dans la fabrication du violet d'aniline par le bichromate de potasse ou le chlorure de chaux, on obtient à côté d'une quantité infiniment petite de couleur violette, une très-grande quantité de matière noire résineuse.

On a cherché à tirer parti de ce résidu comme noir ou gris d'impression, à fixer sur les étoffes par l'albumine.

Mais ces nuances ne pouvant rivaliser avec les beaux gris de charbon, furent abandonnées.

Aujourd'hui, on se sert des résidus provenant de la fabrication des violets au bichromate de potasse, pour régénérer l'acide chromique.

Le noir d'aniline se forme directement sur tissus de coton par l'oxydation d'un sel d'aniline dans des conditions spéciales se rapprochant beaucoup de celles qui donnent naissance à l'*éméraldine* et à l'*azurine*.

Le noir d'aniline diffère sous tous les rapports des matières colorantes dérivées de l'aniline : son mode de production, sa fixation sur tissus, sa solidité aux agents physiques et chimiques sont autant de points qui le font différer essentiellement du rouge, du bleu, du violet d'aniline.

La découverte du noir d'aniline, qui, dès son apparition, a vivement fixé l'attention des fabricants d'indienne, est due à M. *John Lightfoot*, d'Accrington.

Le procédé de ce chimiste fut breveté en France le 28 janvier 1863 (n° 57,192), et l'exploitation en fut cédée (1) à la maison J.-J. Muller et Cie, de Bâle (Suisse), au mois d'avril 1863.

(1) Le procédé de M. Lightfoot a été acheté 25,000 francs par MM. Muller et Cie.

La patente anglaise (du 17 janvier 1863) fut achetée par la même maison. (Voir à l'annexe, l'historique de cette maison, — *pièce n° 11*.)

Procédé de M. John Lightfoot.

Le procédé de ce chimiste consiste à imprimer ou à teindre le tissu avec un mélange de :

Chlorate de potasse.	25 gram.
Aniline.	50
Acide chlorhydrique.	50
Perchlorure de cuivre à 1.44.	50
Sel ammoniac.	25
Acide acétique.	12
Empois d'amidon.	1 litre.

Ce tissu imprimé et séché est exposé à l'air (chambres d'oxydation) deux jours environ. Après ce temps, on lave dans une eau légèrement alcaline, et le noir, qui s'est développé dans la chambre d'oxydation, se trouve fixé.

Le point tout-à-fait nouveau dans cette application, dit M. Ch. Lauth (1), est celui-ci : La couleur n'existe pas quand on imprime le mélange ci-dessus ; elle ne se développe que sur le tissu, et quand, par la concentration et une certaine élévation de température, les substances mises en présence sont capables de réagir.

L'acide du sel d'aniline détermine la décomposition du chlorate de potasse, en même temps le chlorure de cuivre réagit sur l'aniline, et ces deux actions oxydantes combinées provoquent la formation de la nouvelle couleur, qui est complétement insoluble et reste donc intimement fixée au tissu.

Inconvénients. — Le procédé de M. Lightfoot présente, dit M. Lauth, des inconvénients graves et qui ont fait bientôt renoncer à son emploi.

1° La grande quantité de chlorure de cuivre que ren-

(1) Nous empruntons les renseignements ci-dessus au travail de M. Lauth, renseignements communiqués à la *Société chimique de Paris*, le 18 novembre 1864, et insérés dans le bulletin de ladite Société.

ferme la couleur, détermine l'attaque des racles d'acier et des rouleaux ; de là, des accidents très-graves.

2° La couleur, très-acide, ne se conserve que peu de temps à la température ordinaire ; la réaction se produit avant l'impression, et dès lors il n'y a plus fixation de noir.

3° Le tissu imprimé avec ce mélange est énergiquement attaqué par l'acide du sel d'aniline et du sel de cuivre, et il en résulte un affaiblissement, quelquefois très-grand, de la fibre végétale.

Recettes pour noir se rapportant au procédé primitif de M. LIGHTFOOT (1).

I. Eau.	2 k.250	Cuire pour empois et y dissoudre à chaud
Amidon.	275 gr.	
Sulfate de cuivre. .	56	
Chlorate de potasse.	56	

Remuer jusqu'à complet refroidissement, puis ajouter :

Chlorhydrate d'aniline cristallisé. . . 175 gr.

Imprimer, sécher à une douce température et exposer pendant 36 à 48 heures dans une chambre humide chauffée à 30° C. environ (chambre d'oxydation, appelée en Angleterre *ageing room*). Passer dans un bain de bichromate à 6 0/0, laver à l'eau courante.

On peut à la rigueur supprimer le bain de bichromate, on emploie alors la formule page 109.

Imprimer, sécher, exposer à la chambre d'oxydation pendant deux jours ; laver dans une eau légèrement alcaline.

On peut encore employer la recette ci-dessous :

II. Eau.	6 litres.	Cuire à formation d'empois.
Amidon blanc.	850 gr.	

(1) *Traité des matières colorantes*, par M. P. Schutzenberger. T. I, p. 512.

Sulfate de cuivre. . . .	180 gr.
Chlorate de potasse.. .	180
Chlorhydrate d'aniline.	450

Perfectionnements de M. CAMILLE KOECHLIN.

M. C. Kœchlin modifia le premier très-avantageusement le procédé Lightfoot; au lieu de mettre le cuivre dans la couleur, il le mit sur le tissu. Son procédé consiste à plaquer les pièces en sulfate de cuivre, puis à imprimer sur le tissu préparé un mélange de sel d'aniline et de chlorate de potasse.

Cette modification permit l'emploi du noir d'aniline sur une grande échelle. Mais elle ne remédiait pas au mal d'une façon complétement satisfaisante; car, d'une part, le tissu est souvent affaibli, d'autre, elle présentait de nouveaux et graves inconvénients. Ce placage en cuivre est dispendieux, le lavage des pièces, après oxydation, répand dans les rivières de grandes quantités de cuivre qui ont été l'occasion de divers accidents de fabrication, enfin, et surtout, les couleurs que l'on peut associer au noir ainsi obtenu, sont très-peu nombreuses.

On doit à M. Cordillot, le premier perfectionnement important introduit dans la production sur tissus du noir d'aniline.

Procédé de M. CORDILLOT, *dit* LUCY, *de Mulhouse.* — (*Avril* 1864.)

En 1864, vers avril (1), M. Cordillot fit connaître un nouveau procédé qui consiste à imprimer un mélange analogue à celui de M. Lightfoot, mais dans lequel on remplace le sel de cuivre par le *ferricyanure d'ammonium* ou hydroferricyanate d'ammoniaque.

Voici la nouvelle recette (2) :

(1) Une autre source indique que c'est vers la fin de 1863.

(2) La première colonne correspond aux indications données par M. Schutzenberger dans son livre. La seconde aux indications du *Moniteur scientifique*, t. VI, 178e liv., 15 mai 1864, et du *Technologiste*, décembre 1864.

On commence par préparer un épaississant avec :

	I.	II.
Amidon blanc..	10 kil.	27 kil.
Eau	24 lit.	18 litres.
Eau de gomme à 1 k.200 par litre.	4	30
Eau de gomme adragante à 65 gr. par litre	6	24

Faire cuire.

On fait ensuite les deux préparations suivantes :

Préparation n° 1.

Epaississant chaud (ci-dessus)	17 lit.	25 litres.

On y dissout :

Chlorate de potasse..	0k.900	1k.350

Et après refroidissement :

Ferricyanure d'ammonium	2k.600	3k.900

Préparation n° 2.

Epaississant chaud	17 lit.	26 litres.
Chlorhydrate d'aniline sec	2k.400	3k.600
Acide tartrique..	0 . 500	0 . 700

Pour la couleur qui sert à imprimer les pièces, on prend parties égales des deux préparations (M. Schutzenberger).

Deux parties de la préparation n° 1, et une partie de la préparation n° 2 (*Moniteur scientifique* et *Technologiste*).

Ces deux préparations se conservent très-bien séparément pendant 15 jours dans un endroit frais.

« Le mélange une fois fait, on ne doit le conserver que 26 ou 30 heures. Après l'impression, on suspend les pièces pour développer le noir, pendant 24 à 36 heures, selon que les dessins sont légers ou chargés, dans un local chaud et humide. La température et le degré hygrométrique sont réglés de telle façon qu'un psychromètre marque 40° C. au thermomètre à boule sèche, et 35° C. à celui dont la boule est mouillée.

« Au sortir de cette étuve, les pièces n'ont plus qu'à être dégommées comme d'habitude. Quelquefois on les

passe en bichromate à 1 gramme par litre à 30° C., puis en savon à 1 gramme par litre à 50° C. On remue, on sèche et on chlore au tambour avec 1 partie d'hypochlorite de chaux pour 40 à 50 parties d'eau.

« Plusieurs milliers de pièces, dit M. Schutzenberger, à qui nous empruntons cette description, ont été faites d'après cette méthode qui diminue notablement l'affaiblissement du tissu, et évite l'attaque des racles et des rouleaux. »

On peut joindre au noir toutes sortes de couleurs, les couleurs garancées et les couleurs vapeurs. Mais ce procédé n'est pas non plus débarrassé de graves inconvénients.

Inconvénients du procédé Cordillot. — 1° La couleur ne se conserve que très-peu de temps, en raison, probablement, de la formation de ferricyanhydrate d'aniline, sel très-peu stable.

2° Son prix est élevé (le double de la couleur de M. Lightfoot).

3° Le peu d'intensité du noir (comparé au noir Lightfoot) et qui a pour résultat de le faire verdir dans certains cas.

La nuance, moins intense que celle du procédé Lightfoot (au sel de cuivre), vire plus au rouge sous l'influence du chlore, et plus au vert par le savon.

4° La température élevée (40 à 50° C.) à laquelle on est obligé de chauffer les chambres d'oxydation pour provoquer la formation du noir.

D'après M. Bolley, ce noir est toujours difficile à préparer; les deux mélanges se décomposent aisément, le noir se développe irrégulièrement, et suivant qu'il est plus ou moins liquide, et le degré de température; il coule presque toujours. — Un de ses inconvénients aussi est de traverser à l'impression au rouleau et de salir les doubliers qu'il est ensuite difficile de nettoyer.

Ces obstacles nuisirent beaucoup au développement du noir d'aniline par le procédé très-ingénieux de M. Cordillot.

Perfectionnements de M. Camille Kœchlin au procédé de M. Cordillot.

M. Camille Kœchlin a cependant obtenu, dit M. Schutzenberger, d'aussi bons résultats avec le noir au ferricyanure d'ammonium qu'avec celui au cuivre ; il suffit à cet effet de modifier convenablement et comme il suit la recette de M. Cordillot :

Diminuer la quantité d'épaississant, concentrer la couleur, remplacer le ferricyanure d'ammonium par l'acide tartrique et le ferricyanure de potassium (1) ; le reste selon la coutume (sel d'aniline, chlorate de potasse, sel ammoniac), en employant pour l'oxydation une température de 50 à 60° C.

Nous donnons ci-dessous une autre formule de M. Camille Kœchlin pour produire le noir d'aniline. Cette formule est basée sur l'emploi des acides chlorique et ferricyanhydrique pour décomposer l'aniline en présence des tissus :

Aniline.	100 parties.
Acide chlorhydrique..	100
Ferricyanure de potassium.	50
Chlorate de potasse.	50
Eau.	4000

Ce mélange est porté à l'ébullition au bout de 2 à 3 jours de macération seulement, filtré pour laver le résidu, épuisé par l'alcool, traité par un acide et achevé avec un lavage légèrement ammoniacal pour l'amener à la nuance.

(1) L'ouvrage de M. Schutzenberger indique le cyanoferrure de potassium, — nous croyons que c'est le ferricyanure qu'a voulu dire M. Schutzenberger.

Procédé de M. Ch. Lauth (1). — *Novembre* 1864.

M. Charles Lauth a eu l'heureuse inspiration de ne s'écarter du procédé de M. Lightfoot, en somme le seul qui donne la plus belle nuance du noir, que tout juste assez pour éviter les graves inconvénients des procédés décrits plus haut.

« L'artifice ingénieux dont s'est servi M. Ch. Lauth consiste à remplacer le sulfate de cuivre soluble par du sulfure de cuivre insoluble.

« Le mélange de chlorate de potasse, de sel d'aniline et de sulfure de cuivre se conserve très-longtemps. Pendant l'impression, il ne peut attaquer ni la racle ni le rouleau; une fois appliqué sur le tissu, le sulfure de cuivre ne tarde pas à s'oxyder sous l'influence de l'acide chlorique et de l'oxygène de l'air, et on se trouve dès lors dans les conditions du procédé primitif. »

Nous avons indiqué (Livre deuxième, chapitre II, tome I, page 88) la préparation industrielle du sulfure de cuivre.

Le noir d'aniline de M. Lauth est généralement adopté par les fabricants ; c'est jusqu'à présent la méthode la plus industrielle, surtout pour les dessins noirs sur fonds blancs.

Les proportions de sel d'aniline, de chlorate de potasse, de sel ammoniac et de sulfure de cuivre sont à peu près telles que l'aniline du sel forme le dixième du volume de la couleur. (Ce sel peut être formé directement dans la couleur même.)

Le chlorate est environ la moitié du poids de l'aniline; le sel ammoniac est égal au poids de l'aniline, et le sulfure de cuivre en pâte forme 4 à 5 0/0 du volume total.

(1) Communiqué à la Société chimique de Paris, le 18 novembre 1864.
Bulletin de la Société chimique de Paris. Décembre 1864.

Voici, comme exemple, une des recettes usitées pour appliquer le procédé de M. Lauth.

D'une part :

Amidon.	500 gram.
Sulfure de cuivre.	150
Eau.	250

Cuire ensemble.

D'autre part :

Gelée d'adragante.	1/2 litre.
Amidon grillé.	650 gram.
Eau.	925
Chlorate de potasse.	150
Sel ammoniac.	50
Chlorhydrate d'aniline.	400

Cuire ensemble.
Mélangez les deux préparations à froid.

L'oxydation et le développement du noir, après l'impression, sont faciles et se font à la température normale des chambres d'oxydation dans les fabriques (20 à 30°). Le noir obtenu jouit d'une grande solidité et ne donne pas de couleurs raclées. La composition permet de l'imprimer simultanément avec un grand nombre de genres.

Procédé de M. Allant.

(Brevet du 5 août 1865. — N° 68,230).

On prend :

Aniline du commerce	20 gram.
Acide chlorhydrique..	100

on fait bouillir ce mélange pendant 4 à 5 minutes. On ajoute alors 4 à 5 grammes de potasse caustique, et 10 grammes de bichromate de potasse.

Ce mélange, jeté dans une solution de chlorure de chaux ou de soude, donne un beau noir qui se précipite et qu'on recueille sur un filtre.

NOIR D'ANILINE *par voie d'impression.*

Procédé de M. Alfred Paraf (1). — (30 *août* 1865.)

« Je prépare, dit M. Paraf, depuis quelque temps chez MM. Robert's, Dale et Cie, à Manchester, un noir d'aniline que je considère comme formé par une action d'acide chlorique, de chlore libre (et de composés intermédiaires de chlore et d'oxygène) sur l'aniline. Pour mettre cette théorie en pratique, je procède comme suit :

« Je commence par préparer de l'acide hydrofluosilicique, en décomposant un mélange de spath fluor et de sable par l'acide sulfurique. Dans une solution aqueuse de cet acide hydrofluosilicique, marquant 8° B., je dissous du chlorhydrate d'aniline, et la solution ainsi obtenue, convenablement épaissie et imprimée sur tissu préparé en chlorate de potasse, donne le noir par oxydation dans le fixage. La préparation en chlorate de potasse est nécessaire seulement quand on veut sauver les doubliers. Quand, au contraire, on a des doubliers spéciaux, le chlorate de potasse est ajouté à la couleur, et le tissu n'a besoin alors d'aucune espèce de préparation.

« A la température de 32 à 35° C. du fixage, voici ce qui se passe : l'acide hydrofluosilicique forme, avec la potasse, du chlorate, du fluosilicate de potasse ; l'acide chlorique est mis en liberté, et une partie de cet acide chlorique, agissant sur l'acide chlorhydrique du chlorhydrate d'aniline, produit un mélange de chlore libre et autres composés intermédiaires du chlore et d'oxygène qui, agissant de concert avec l'autre partie d'acide chlorique sur l'aniline du chlorhydrate d'aniline, forment le noir.

« Chaque chimiste pourra aisément s'assurer de la justesse de ce que je viens d'avancer en opérant de cette manière. Il commencera par préparer du fluosilicate d'aniline, en dissolvant à chaud de l'aniline dans une solution aqueuse d'acide hydrofluosilicique. Il aura par refroidissement une masse composée de paillettes splen-

(1) *Société industrielle de Mulhouse.* Séance du 30 août 1865.

dides de fluosilicate d'aniline, très-soluble dans l'eau. En ajoutant à une solution aqueuse de ce fluosilicate d'aniline une solution de chlorate de potasse, il obtiendra du fluosilicate de potasse et du chlorate d'aniline. On peut porter cette solution de chlorate d'aniline à l'ébullition, sans qu'il s'y montre trace de noir. Mais il suffit d'y ajouter une ou deux gouttes d'acide chlorhydrique pour qu'il se forme immédiatement un précipité noir.

« Ce noir a l'avantage de très-bien s'associer à toutes les couleurs du genre garance, garancine ou alizarine, sans former d'auréoles, et on opère exactement comme avec un noir au campêche, fixant, bousant, teignant, savonnant, etc., de la même manière. Il n'attire rien en garance, car il ne renferme pas trace de métal ou oxyde métallique, et est par conséquent beaucoup meilleur marché que celui préparé jusqu'ici. Il a de plus le grand avantage de ne pas verdir à l'air. »

NOIR D'ANILINE *par immersion.*

Formule pour noirs unis, de M. Camille KŒCHLIN (1). — (1er septembre 1865.)

Pour les noirs unis qui s'obtiennent par immersion, le sulfure de cuivre peut être remplacé par le chlorure de cuivre.

On imbibe, par exemple, le coton ou la soie dans la dissolution suivante :

Eau....................	20 à 30 p.
Chlorate de potasse..........	1
Chlorhydrate d'ammoniaque......	1
Chlorure de cuivre...........	1
Aniline..................	1
Acide chlorhydrique..........	2

On étend ensuite dans des étuves à basse température et on lave 24 heures après.

(1) *Sur le noir des alcaloïdes*, par M. Camille Kœchlin. Le *Moniteur scientifique*. T. 7, 209e livr., 1er septembre 1865, p. 772.

NOIR D'ANILINE *par le chlorate d'ammoniaque.*

Procédé de M. ROSENSTIEHL (1).

« Les mélanges qu'on emploie actuellement, dit M. Rosenstiehl, pour produire le noir d'aniline sur coton, ont un caractère commun ; tous renferment, outre le sel d'aniline, un sel ammoniacal, du chlorate de potasse et du sulfure de cuivre, c'est-à-dire un mélange capable de produire du chlorate d'ammoniaque par une série de doubles décompositions. Or, le *chlorate d'ammoniaque* a la propriété, en se desséchant, de se décomposer d'une manière lente et continue en chlore, oxygène, eau et azote, et il est permis de croire que ce chlore et cet oxygène, en agissant sur l'aniline, produisent le noir. Il résulte de cette manière de voir, qu'on pourrait produire du noir d'aniline sans sel de cuivre. Ces idées m'avaient été suggérées par la lecture d'un mémoire très-détaillé de M. C. Kœchlin, sur l'histoire du noir d'aniline. Le rapport intéressant de M. Paraf, sur un noir d'aniline produit par l'action de l'acide chlorique sur le chlorure d'aniline, a rappelé mon attention sur cette question, et m'a engagé à entreprendre une série d'essais qui font l'objet de la présente note.

« J'ai fait, pour me servir de type, trois noirs connus :
Un au tartrate d'aniline et sulfure de cuivre;
Un au chlorure d'aniline et sulfure de cuivre;
Un à l'acide fluosilicique.
Et comme noirs nouveaux, des noirs :
Au *chlorate d'ammoniaque* et chlorure d'aniline;
Au chlorate d'aniline seul;
Au chlorate d'aniline, mélangé de chlorure d'aniline en plusieurs proportions;
Au bisulfate d'ammoniaque, mélangé de chlorate de potasse.

« Pour rendre tous ces essais comparables, j'ai employé

(1) *Société industrielle de Mulhouse.* Séance du 27 septembre 1865. — Bulletin de novembre 1865, p. 436.

pour tous la même quantité d'aniline et de chlorate de potasse, ou des quantités équivalentes des autres chlorates mentionnés, et ai ramené tous les mélanges au même volume à l'aide d'un épaississant formé d'eau d'amidon grillé et d'eau d'adragante. Les échantillons ont été imprimés en même temps, au rouleau, exposés pendant quarante heures à la chambre d'oxydation, puis passés au carbonate de soude et bichromate de potasse, savonnés, puis séchés. Tous avaient donné des noirs.

« Pour juger les résultats de ces essais impartialement, MM. Ch. Dolfus et Schœffer, qui n'avaient aucune connaissance de la nature des mélanges, ont bien voulu les classer d'après la beauté des noirs.

« Voici les résultats du classement :

« Ont été trouvés équivalents : les noirs au sulfure de cuivre et au chlorate d'ammoniaque; venait ensuite le noir à l'acide fluosilicique, qui, quoique très-foncé, offrait une nuance moins belle; le bisulfate d'ammoniaque, le chlorate d'aniline, les mélanges de chlorate et de chlorure ont également donné de beaux noirs, mais moins intenses.

« Ces messieurs ont ensuite procédé à l'examen de l'altération du tissu. L'échantillon au chlorate d'ammoniaque a été trouvé le moins altéré; ceux au sulfure de cuivre l'étaient un peu plus, de même que ceux au chlorate d'aniline; mais les noirs au bisulfate d'aniline et à l'acide fluosilicique étaient les plus altérés, à cause de leur acidité.

« Il résulte de ce qui précède que le chlorate d'ammoniaque donne, avec le chlorure d'aniline, un beau noir qui, comme le noir de M. Paraf, ne renferme pas de cuivre, mais qui a sur ce dernier l'avantage de ne pas altérer la fibre textile.

« Le chlorate d'ammoniaque paraît être un agent oxydant précieux, qui, à cause de la lenteur de son action, pourra trouver encore d'autres applications, comme l'oxydation du cachou, etc.; je me propose de revenir sur ce sujet dans une note ultérieure.

« Mon but, en publiant ces premiers résultats, est d'empêcher que ce nouveau procédé de noir ne devienne l'ob-

jet d'un brevet quelconque. Si le chlorate d'ammoniaque peut rendre des services, je serai heureux d'avoir appelé l'attention des hommes sérieux sur ce corps intéressant.»

Dans un nouveau mémoire (1), lu à la Société industrielle de Mulhouse, le 29 novembre 1865, et que nous donnons *in extenso* note n° 12 de notre appendice, M. Rosenstiehl rend compte de l'influence du cuivre sur la production du noir d'aniline.

En imprimant, tant le mélange de M. Paraf que le sien (ci-dessus), avec la précaution d'éviter complétement la présence du cuivre, il put constater qu'on n'obtenait qu'une teinte bleue sale. Donc, ni l'acide chlorique, ni le chlorate d'ammoniaque ne sont capables de produire du noir sans la présence du cuivre.

L'expérience suivante montre bien l'influence de ce métal. Si l'on touche avec une planche en cuivre ou en laiton une étoffe sur laquelle on a imprimé un mélange sans cuivre, on obtient un noir là où le cuivre a touché, c'est-à-dire avec dessin noir sur fond gris. D'autres métaux essayés n'ont donné que des résultats négatifs. Pour déterminer la proportion minimum de cuivre nécessaire, on imprima à la main des mélanges renfermant depuis 1 milligramme jusqu'à 2 grammes de cuivre par litre. On trouve ainsi que le noir le plus foncé est produit par la couleur renfermant de 1 gram. à 1gr.5 par litre. Une plus forte proportion de cuivre n'augmente plus l'intensité du noir.

En se bornant à ajouter à la couleur ordinaire au chlorure d'aniline et chlorate d'ammoniaque une quantité suffisante de sulfure de cuivre correspondante à 1 gram. de cuivre par litre, on obtient un très-beau noir, n'altérant pas les tissus même les plus délicats, et qui s'associe parfaitement aux couleurs garance.

M. Rosenstiehl a constaté expérimentalement : 1° que le chlorure d'aniline attaque les rouleaux en cuivre plus fortement que ne le fait le chlorate d'ammoniaque; 2° que

(1) *Société industrielle de Mulhouse.* Séance du 29 novembre 1865. *Bulletin de la Société* de décembre 1865.

le chlorate d'ammoniaque se décompose plus vite à 35°, en présence d'un sel de cuivre; 3° qu'il y a formation de chlorate de cuivre qui se décompose plus facilement que le chlorate d'ammoniaque, et qui agit aussi plus rapidement, et à une plus basse température que tous les autres chlorates, sur le sel d'aniline; 4° que l'oxyde de cuivre déplace l'ammoniaque déjà à la température ordinaire, et que, par conséquent, le chlorate de cuivre peut se reformer constamment dans la couleur, tant qu'il y existe encore du chlorate d'ammoniaque.

Observations de M. Ch. Lauth sur le noir d'aniline de M. Paraf.

M. Ch. Lauth (1), en étudiant la composition pour noir d'aniline de M. Paraf, est arrivé de son côté, et indépendamment des expériences de M. Rosenstiehl, aux mêmes conclusions que ce dernier.

Ayant inciné du calicot imprimé en noir Paraf, il constata dans les cendres de très-notables quantités de cuivre.

Il en conclut qu'à un moment donné, on introduit du cuivre dans la couleur d'impression. En effet, il reconnut que la couleur à l'acide fluosilicique, préparée dans des vases en porcelaine et imprimée à la main avec une planche de bois, ne produit qu'un gris-bleu non susceptible d'applications; mais si l'on imprime avec une planche en cuivre et mieux encore au rouleau, ou si l'on prépare la couleur dans des vases en cuivre (comme cela se pratique dans les ateliers d'impression), on réussit toujours à produire du noir. Cela provient de ce que le mélange de M. Paraf, qui est très-acide, dissout le cuivre presque instantanément.

Du reste, la quantité de cuivre nécessaire à la production du noir peut être extrêmement minime. Dans un mélange Paraf, renfermant assez de cuivre pour produire du noir, le métal n'etait décelé ni par le sulfhydrate ammonique, ni par le prussiate jaune de potasse. Ce fait n'a

(1) *Bulletin de la Société chimique*, février 1866, p. 90.

plus rien d'extraordinaire depuis que M. Rosenstiehl a montré que le chlorate de cuivre, détruit par le sel d'aniline qu'il oxyde, en passant lui-même à l'état soit de chlorure de cuivre, soit d'oxyde de cuivre, se reforme constamment dans la couleur : une minime quantité de chlorate de cuivre devient ainsi apte à oxyder une proportion assez notable de sel d'aniline, pour produire le noir d'aniline.

Les conclusions du travail de M. Ch. Lauth sont : 1° que le mélange de sel d'aniline, de chlorate de potasse et d'acide fluosilicique, imprimé sur calicot, ne donne pas de noir;

2° Que ce mélange dissout le cuivre avec une extrême rapidité;

3° Qu'il suffit d'une trace de cuivre pour donner à ce mélange la propriété de pouvoir développer du noir.

NOIR D'ANILINE.

Procédé de M. Lucas (1).

M. Lucas livre depuis quelque temps au commerce une pâte composée d'acétate de cuivre et de chlorure d'aniline ayant subi un traitement particulier, sans sel ammoniac. Il suffit, pour l'impression, de délayer cette pâte dans six à huit fois son volume d'empois, d'en aérer les impressions à une température un peu élevée, 40°, par exemple, pour en obtenir un noir d'un très-beau ton. La couleur se conserve indéfiniment.

M. Lucas obtient une couleur olive solide, semblable à celle de M. Sacc (voir aux *Verts d'aniline*), en étendant son noir avec du pyrolignite de fer.

A ce propos, faisons remarquer que déjà MM. Wood et Wright (2) obtenaient, dès 1860, du noir d'aniline en faisant intervenir les sels ferriques dans la préparation employée pour produire l'émeraldine sur tissus.

(1) *Sur le noir des alcaloïdes.* — Mémoire de M. Kœchlin. — Le *Moniteur scientifique*. T. 7, p. 773.

(2) *Leçons faites sur les couleurs dérivées du goudron de houille*

NOIR D'ANILINE SUR LAINE.

Autre procédé de M. LIGHTFOOT (1).

Jusqu'à présent, le noir d'aniline, dont les applications sont devenues si nombreuses, n'a pu être fixé sur la laine. Quel que soit le procédé employé, la couleur qui se développe n'a jamais l'intensité désirable; fréquemment même, on n'arrive à produire que du brun, au lieu d'obtenir la belle couleur noire qu'on admire sur les étoffes de coton.

On attribue ce résultat négatif à l'action réductrice de la laine : le procédé de M. Lightfoot vient confirmer cette manière de voir; il consiste, en effet, en une oxydation préalable des fils ou des tissus à teindre ou à imprimer.

On prépare d'abord une solution de 1 kilog. de chlorure de chaux sec pour 10 litres d'eau; et pour 1 kilog. de laine, on compose le bain suivant :

Eau.	60 litres.
Solution de chlorure de chaux. .	1kil.300 gr.
Acide chlorhydrique.	0 . 180

La température du bain étant portée à 38° C., on y manœuvre la laine pendant 20 à 30 minutes, jusqu'à ce

et les progrès de la teinture et de l'impression sur calicot, par le docteur F. Crace-Calvert, p. 63.

Voici la copie anglaise textuelle de la brochure de M. Crace-Calvert :

« Lectures on *coal-tar colours* and on recent improvements and progress, in *dyeing et calico printing*, embodging copious notes taken at the International Exhibition of 1862, and illustrated with numerous specimens of aniline and other colours.

by *Dr. F. Crace-Calvert, FRS., FCS.*

Professor of Chemistry at the royal Institution, Manchester; corresponding member of the royal Academies of Turin and Rouen; of the Pharmaceutical Society of Paris; Société industrielle de Mulhouse, etc.

Manchester : Palmer and Howe, Publishers, 1 et 2, Bond Street.

London : Trubner et Co. — Price : two schellings (2 fr. 50).

(1) *Moniteur de la teinture*. Mars 1867.

qu'elle ait pris une coloration jaunâtre ; à ce moment, on la retire, on lui donne un lavage complet et on la sèche.

Les fils ou tissus, ainsi préparés, sont traités à la façon ordinaire; on teint ou l'on imprime avec le noir Lightfoot ou avec celui de Lauth; on aère et on lave soit au savon faible, soit au chromate.

L'expérience suivante prouve bien que la laine, préparée comme il vient d'être dit, est réellement oxydée. On verse dans deux petits tubes de verre une solution de permanganate de potasse, et l'on ajoute à l'une un échantillon de laine non préparée, à l'autre un échantillon de laine passée au chlorure de chaux. La solution renfermée dans le premier tube sera réduite instantanément; l'autre restera colorée en pourpre.

M. Lightfoot applique son procédé aussi bien aux tissus de laine pure qu'aux tissus mélangés laine et coton.

NOIR D'ANILINE SUR SOIE.

M. Schutzenberger a vu, dit-il, des impressions de noir d'aniline sur soie, obtenues, dit-on, en végétalisant la fibre par immersion dans un bain de cellulose dissoute dans l'oxyde de cuivre ammoniacal.

Observations de M. Camille Kœchlin (1) *sur la production du noir d'aniline et les accidents de fabrication qui accompagnent la fixation de ce noir sur tissus de coton.*

Dans la production du noir d'aniline, l'espèce de sel d'aniline, non-seulement n'est pas indifférente, mais encore elle ne laisse le choix qu'entre le chlorure et le nitrate. Tout autre sel : sulfate, arséniate, oxalate, tartrate, ne donne de noir qu'à la condition de trouver, dans le sein de la couleur, les éléments nécessaires à la transformation en chlorhydrate ou nitrate, par voie de double décomposition.

La présence du chlorhydrate d'ammoniaque rend cette transformation possible, et comme elle a lieu graduelle-

(1) *Sur le noir des alcaloïdes*, par Cam. Kœchlin. *Moniteur scientifique*. T. 7, 209e livr., septembre 1865.

ment pendant l'aérage, on évite les inconvénients offerts par le chlorhydrate ou le nitrate d'aniline, pendant la dessiccation de la couleur, au point de vue de l'affaiblissement du tissu.

L'acétate, pas plus que le citrate d'aniline, ne donne du noir. Celui-ci cesse de se former dès que la couleur est pénétrée d'un acétate superposé au sel d'aniline, ou en contact trop proche. Toute autre préparation trop basique, et l'aniline elle-même, conduisent au même résultat négatif.

Réciproquement, plus les sels d'aniline seront acides, plus la formation du noir sera prompte, complète, partant intense; mais alors on tombe dans l'inconvénient grave de l'attaque des racles et du tissu.

L'industrie doit donc choisir entre les deux extrêmes, acidité trop grande qui favorise la production de la couleur, mais attaque les racles et les tissus; alcalinité trop forte qui empêche le noir de paraître. — Un réactif qui constate facilement la sursaturation de l'aniline sera le papier-fuchsine indiqué par M. E. Kopp. Ce papier vire au bleu sitôt que l'acide dépasse le point de neutralité saline.

L'application de la basicité dans la réaction produit, non plus du noir, mais des tons bruns et des olives. (Voir la couleur *Olive d'aniline*, page 99.)

Les meilleurs épaississants pour noir sont ceux qui fournissent la plus belle impression avec le moins de substance en poids, et qui, par conséquent, disputent le moins la matière colorante au tissu par leur attraction propre. Ainsi, avec la gomme, toutes choses égales d'ailleurs, on remarque qu'il faut plus d'acidité qu'avec l'amidon grillé ou le léïcome, et avec ceux-ci plus qu'avec l'amidon ou l'adragante.

M. Camille Kœchlin fait aussi ressortir quelques causes d'accidents qui peuvent accompagner la fixation du noir sur tissu, indépendamment de l'affaiblissement de la fibre et de l'usure des racles, déjà cités, et que le procédé de M. Lauth, au sulfure de cuivre, évite en grande partie, sinon totalement.

L'habile chimiste-manufacturier de Mulhouse signale un genre d'accidents qui se présente dans la fixation du noir d'aniline; c'est celui des auréoles qui se forment autour des dessins, produisant comme une espèce de pénombre qui cerne ces derniers et simule un coulage.

En réalité, d'après M. C. Kœchlin, c'est un véritable coulage qui s'effectue dans ce cas, mais un coulage d'un ordre particulier, différent de ceux résultant d'une trop grande fluidité de la matière, et qui est dû à la nature même des principes constituants du noir. Aussi, tant qu'il y a travail, éléments indécomposés, aniline libre non oxydée, en un mot, les conditions atmosphériques de l'aérage doivent être surveillées avec circonspection, n'être jamais prolongées au-delà du terme de maturité suffisante, à moins d'une ventilation assez énergique pour éviter l'accumulation de vapeurs susceptibles de se condenser sous forme d'auréoles.

Les accidents d'irradiations sont d'autant plus sensibles que le tissu est plus léger.

Si quelque entrave accidentelle doit retarder le lavage et si l'on veut arrêter les progrès du noir, il suffit de faire passer les pièces dans une atmosphère chargée de gaz ammoniacal.

L'aniline imprimée peut porter ses ravages au-delà des limites du dessin et ternir toutes les impressions telles que le cachou, où se trouvent réunies les conditions de saturation et d'oxydation de cet alcaloïde.

Un autre genre d'accidents, signalé encore par M. C. Kœchlin, se produit lorsqu'on imprime et qu'on fixe du noir d'aniline à côté ou à proximité des mordants. Ceux-ci sont alors saturés en partie et précipités avant la fixation du sesquioxyde, et par conséquent dégradés à tel point qu'ils n'accuseront plus, après passage en bain colorant, qu'une nuance moitié moins intense. Réciproquement, l'acide acétique dégagé pendant la fixation du mordant acétate s'opposera au développement du noir, qui n'apparaîtra plus que comme un gris plus ou moins foncé.

Enfin, les vapeurs aniliques, émanées d'une couleur

imprimée pour noir, peuvent déterminer sur toutes les parties blanches environnantes, une coloration rougeâtre ou rouge, comme si les pièces sortaient d'un bain de fuchsine. Cet effet se remarque surtout sur les pièces qui conservent quelque trace d'acidité; la présence de l'acide pyroligneux favorise le plus cet accident, tandis que l'alcalinité du tissu ou sa neutralité l'en préservent. Ce rouge paraît être identique avec celui signalé par M. Horace Kœchlin (voir *Rouge d'aniline*, année 1859, tome I, page 362). Cette matière colorante qui ternit la pureté des fonds, est heureusement très-fugace, et disparaît en entier pendant les opérations du nettoyage.

M. Camille Kœchlin fait aussi remarquer dans son remarquable mémoire, une singularité curieuse du noir d'aniline, c'est que la couleur étendue de deux à trois fois son volume d'épaississant ne fournit plus rien, pas même un gris, tandis que les noirs vapeurs, d'application ou de teinture, donnent du gris par dégradation, avec un coupage qui les éloigne soixante fois de la couleur mère. — Cette anomalie cesse de se produire si l'on a soin d'acidifier l'épaississant proportionnellement à l'acidité de la couleur mère. On arrive alors à produire des gris à l'infini. — Si dans un noir ainsi étendu d'un épaississant acide, on vient à ajouter un sel neutre alcalin (sulfates de soude, d'ammoniaque, de magnésie, par exemple) en apparence inoffensif, on paralyse de nouveau toute la puissance colorante de la préparation.

Les gris et les noirs d'aniline ne possèdent pas, après l'aérage, la teinte définitive sous laquelle on les connaît.

Ils sont verdâtres; le noir est un véritable myrte, et conserverait cet aspect tant qu'il resterait imprégné de sels acides. Ce n'est qu'au lavage et au fur et à mesure du départ de l'acidité que s'acquièrent la pureté et l'intensité définitives; aussi est-ce venir en aide à cette opération finale que de débuter par un dégommage alcalin. Le noir d'aniline est donc verdâtre à l'état acide et bleuâtre lorsqu'il est neutre ou alcalin. Le chromate de potasse lui communique un reflet violacé, et si son action

précède le lavage, elle peut contribuer à un surcroît d'intensité, autant comme terminant l'oxydation que par effet de coagulation sur l'épaississant.

A ce sujet, M. Camille Kœchlin fait remarquer que la coloration d'un sel d'aniline par immersion en chromate pourrait recevoir une application dans la teinture des écheveaux de coton ou de soie en gris. Le chromate demande à être concentré et chaud.

NOIR D'ANILINE.

Procédé de MM. Higgin (James), *de Manchester.*

(Patente anglaise du 27 mars 1866. — Brevet français du 26 septembre 1866, n° 73,054. — Certificat d'addition du 25 octobre 1866).

Conclusions. — Production du noir d'aniline sur tissus par l'acide chromique naissant. Emploi de l'oxyde de chrome mélangé à du chlorate de potasse et à un oxyde métallique réductible, comme l'oxyde de cuivre.

GRIS D'ANILINE.

Procédé de M. Casthelaz.

(Brevet d'invention du 19 octobre 1865. — N° 69,083).

Cet habile chimiste prend :

Violet d'aniline de Perkins. . . . . . . 10 kilog.

Il y ajoute :

Acide sulfurique à 66°. 11
Aldéhyde. 6

Il chauffe 4 à 5 heures, précipite la couleur grise à l'aide d'un alcali et lave.

Propriétés et applications du noir d'aniline d'après les chimistes ci-dessus cités.

Le noir d'aniline a un aspect tout à fait spécial. Il est d'un noir velouté très-riche.

Il est complétement insoluble dans l'eau, l'alcool, l'é-

ther, la benzine, le savon bouillant et les acides. Ces derniers le font passer au vert, les alcalis ramènent la nuance primitive.

Le bichromate de potasse augmente l'intensité de la nuance; concentré, il le fait légèrement roussir.

Il résiste à la teinture en garance et à toutes les opérations usitées pour faire les rouges et roses garancés. (M. Ch. Lauth.)

Le chlore et les hypochlorites détruisent le noir d'aniline ou le dégradent. La réaction lente à froid dans un hypochlorite à 8° Baumé étendu au centième, s'annonce par un reflet rougeâtre suivi de la transformation en grenat. Cette première modification s'étiole progressivement pour ne s'arrêter qu'à la teinte pelure d'oignon. Ce résidu de coloration devient, à partir de ce moment, plus résistant que la fibre elle-même. Si cette décoloration est arrêtée à mi-chemin, au degré rouge grenat, que le tissu soit soustrait au milieu détériorant, on verra la couleur altérée se reconstituer peu à peu au contact de l'air, et au bout d'un temps plus ou moins long, le noir sera rétabli avec son intensité primitive. On hâte singulièrement ce résultat et on peut le rendre instantané, par une immersion du tissu en acide acétique; un passage en savon bouillant exerce un effet analogue. Si la teinte a été dégradée jusqu'au rouge pelure d'oignon, elle ne revient plus. (M. Camille Kœchlin.)

Le noir d'aniline perd encore momentanément sa couleur par l'action des sulfites, des hyposulfites, des sulfures, et aussi avec quelques sels métalliques réducteurs ou avec des métaux réducteurs en poudre impalpable (le zinc et l'étain, par exemple.)

On peut réserver tout noir d'aniline au moyen des composés basiques, des sels métalliques réducteurs, des métaux réducteurs (zinc — procédé Durand) en poudre, et en général de tous les agents qui altèrent le noir une fois formé.

Le noir d'aniline, à la condition de parer aux réactions diverses auxquelles on l'a vu sensible, peut entrer comme élément plus solide que le campêche ou que le fer dans

des couleurs mixtes de cachous, de jaunes, de mordants même, et se prêter ainsi à la composition d'une foule de nuances et d'effets de conversion.

Avec les cachous au cuivre, deux cas peuvent se présenter et tolérer ou non l'assimilation du noir : 1° Si les cachous sont neutres, que leur sel cuivrique soit de l'acétate ou que leur acidité ne consiste qu'en acide acétique, ou qu'on ait introduit un acétate alcalin, ils n'en continueraient pas moins à pouvoir se développer, mais le noir ne le pourra pas dans ce milieu ; 2° si, au contraire, les cachous présentaient le degré d'acidité voulu, on obtiendra en mélange avec la composition pour noir, des olives ou des couleurs rougeâtres, selon le plus ou moins d'acidité, le plus ou moins d'aniline.

Malgré les difficultés qui hérissent la pratique du noir d'aniline, on peut dès à présent le ranger parmi les couleurs qui ont le plus d'importance pour le fabricant d'indiennes, tant en vertu de sa solidité et de sa beauté, que de sa fécondité d'applications. Inaltérable dans les bains les plus concentrés en acides, en alcalis, en oxydants, il assume les qualités de toutes les couleurs.

On ne connaît pas de dissolvant susceptible de retirer le noir d'aniline des tissus, pas plus que de pouvoir le mettre en état de division propre à la teinture.

Cette solidité qui est un avantage dans un sens, devient un grave inconvénient quand il s'agit de nettoyer les pièces manquées, ou celles qui ont servi de doublier à l'impression au rouleau.

Prix. — D'après le procédé de M. Ch. Lauth, le noir d'aniline au sulfure de cuivre revient à 1 fr. environ le litre; comparé au noir garance et garancine, cette couleur, dit M. Lauth, économiserait au fabricant environ 4 francs par pièce de 100 mètres.

Le noir d'aniline est exploité principalement par la maison J.-J. Muller et Cie de Bâle, qui a eu le mérite de deviner son importance dès les premiers jours de son apparition.

Théorie de la formation du noir sur coton.

« Il serait prématuré, dit M. Schutzenberger, de vouloir faire la théorie de la génération sur tissus du noir d'aniline, vu qu'on n'est nullement renseigné sur la composition de la substance colorante qui se forme. Tout ce que l'on peut dire, c'est qu'il dérive de l'aniline par voie d'oxydation et que cette oxydation exige, sauf dans le procédé de M. Paraf, le concours de deux agents oxydants, chlorate et sel de cuivre, ou chlorate et ferricyanure.

Opinion de M. E. Kopp. — « M. E. Kopp y voit le résultat probable de la production du vert foncé (éméraldine) et de violet foncé d'aniline. Ce seraient par conséquent, le rouge, le jaune et le bleu qui serviraient à sa formation. Cette idée s'appuie sur ce fait que dans la composition de la couleur à imprimer se trouvent les éléments au moyen desquels on produit séparément l'éméraldine et le violet d'aniline.

Opinion de M. C. Kœchlin. — « M. Camille Kœchlin combat cette hypothèse en remarquant avec raison : 1° que les dissolvants des rouge, violet et bleu d'aniline sont impuissants sur le noir ; 2° que la vapeur verdit le noir et a une action nulle sur les couleurs élémentaires; 3° que le noir ne peut contracter aucune adhérence avec la laine et n'a pu encore être développée sur cette fibre, quelque prédisposée qu'elle fût (1) ; 4° enfin on obtient avec l'aniline une quantité énorme de noir comparativement au rendement des préparations des autres couleurs.

« Le noir a perdu tous les caractères des alcaloïdes; quoique insoluble comme du carbone, il ne peut se confondre avec ce corps, vu la facilité avec laquelle il se laisse réduire. Ce n'est ni une matière résinoïde, ni une matière colorante qui paraîtrait noire à son maximum de

(1) M. C. Kœchlin n'avait pas sans doute, au moment où il combattait l'opinion de M. E. Kopp, connaissance du procédé de M. Lightfoot (noir sur laine, page 124) et du procédé de noir d'aniline sur soie, indiqué par M. Schutzenberger, page 125.

coloration et conserverait du cuivre pour base. Le cuivre qu'on découvre par incinération n'est qu'un reste de celui qui a servi à l'oxydation, sans influence sur la couleur elle-même, puisqu'on peut l'enlever par un passage en acide, sans altérer l'intensité et les propriétés du noir. Le noir d'aniline se rapprocherait plutôt d'un bitume, de ce goudron qui, au désespoir du fabricant, se forme en si grande abondance lors de la préparation du violet d'aniline par les hypochlorites ou par le chromate, et qui, à un degré moins ménagé encore, poussé jusqu'à cessation des produits solubles dans l'alcool, serait enfin l'égal du noir d'aniline.

Les anilines du commerce, dites pour rouge (anilines toluidinées), sont celles qui fournissent le noir le plus intense.

M. Camille Kœchlin analyse ainsi les phénomènes qui se passent dans un mélange de chlorate de potasse, de sel de cuivre, de sel d'aniline et de chlorhydrate d'ammoniaque.

Le sel cuivrique, quel qu'il soit, passe à l'état de chlorure par double échange exercé entre lui et le sel ammoniac; le chlorure cuivrique oxyde le sel d'aniline (une partie proportionnelle à la quantité d'oxygène qu'il peut fournir en contact avec l'eau), il passe lui-même à l'état de chlorure cuivreux ; le chlorure cuivreux reste en solution à la faveur du sel ammoniac et s'oxyde aux dépens du chlorate pour retourner à l'état de sel cuivrique qui continue ainsi son action sur une nouvelle dose de sel d'aniline jusqu'à ce que celui-ci ait complétement disparu.

L'oxydation du chlorure cuivreux peut aussi s'effectuer aux dépens de l'oxygène de l'air, quoique plus lentement. Il est également possible que le chlorate de potasse dans une liqueur acide ou chargée de sel ammoniac oxyde directement l'aniline.

On s'explique ainsi, ajoute M. Schutzenberger, les effets d'oxydation assez intenses provoqués par des doses restreintes de sel de cuivre, vu la continuité d'action exercée par ce dernier, grâce à l'oxygène du chlorate ou de

l'air, et à la présence du sel ammoniac agissant comme dissolvant sur le sel cuivreux.

Sans cette continuité, on serait forcé de renforcer les doses de métal au-delà des limites possibles en pratique et de recourir au concours de la vapeur.

FABRICATION DE GRIS D'ANILINE DE PLUSIEURS NUANCES. MURÉINE ROUGE, BLEUE, FEUTRE ET LUMIÈRE (1).

Procédé de MM. CARVÈS (François), *ingénieur civil, et* THIRAULT, *pharmacien.*

(Brevet du 5 novembre 1866. — N° 73,345).

Ces chimistes obtiennent la série de *gris* auxquels ils donnent le nom de *muréine*, en faisant agir une solution aqueuse sulfurique d'un mélange de bichromate de potasse et de sel de fer sur un bisel d'aniline, de préférence le chlorhydrate.

En faisant varier les quantités de bichromate de potasse et de sel de fer, celles du sel d'aniline, ou en employant d'autres bisels d'aniline, on obtient des gris de nuance rougeâtre, bleuâtre, etc., — qui tous, d'après les inventeurs, sont solubles dans l'eau bouillante, et résistent mieux aux acides et au savon que les gris obtenus par d'autres procédés.

(1) Ces différents gris, dits *muréine*, étaient exposés dans le bâtiment spécial aux produits de la *Société de carbonisation de la Loire* (Carvès et Cie à St-Etienne), bâtiment qui se trouvait à gauche en entrant par la Porte de l'Université. — Exposition universelle de 1867.

CHAPITRE VIII.

Procédés mixtes pour préparer diverses couleurs d'aniline.

Dans ce chapitre, nous donnerons une série de procédés qui ne s'arrêtent pas à la production bien définie d'une seule couleur, et qui, par conséquent, n'ont pas la netteté de ceux qui viennent d'être passés en revue.

COULEURS D'ANILINE. — *Rouge, bleue.*

Procédé de M. J.-J. COLEMAN.

M. J.-J. Coleman se sert pour fabriquer les couleurs rouge et bleue avec l'aniline ou ses homologues des composés de bismuth, d'antimoine ou d'arsenic. Il introduit le composé métallique avec l'aniline dans un alambic, et continue à chauffer jusqu'à ce qu'il cesse de se former des matières colorantes.

Si on se sert de perchlorure d'antimoine anhydre, on le mélange avec 2 fois son poids d'aniline, on chauffe pendant quelques minutes jusqu'à l'ébullition ; on laisse la liqueur refroidir jusqu'à 140° C. et on la maintient à ce degré pendant plusieurs heures jusqu'à ce qu'il cesse de se former de la matière colorante.

On extrait cette couleur de la matière brute par l'eau bouillante si on veut du rouge, et par l'alcool étendu si on veut une nuance pourpre. On obtient un pourpre bleuâtre avec le résidu après l'extraction du rouge en traitant par l'alcool.

Si on ne veut obtenir que du rouge, tirant très-légèrement ou même pas du tout au bleu, on augmente la proportion de l'aniline, par exemple 8 p. pour 1 de perchlorure d'antimoine. Au contraire, on peut extraire beaucoup de pourpre bleuâtre en se servant de perchlorure

(1) *Le Technologiste*. Juillet 1861.

d'antimoine hydraté, ou d'aniline sous la forme d'acétate, de chlorure ou de nitrate.

M. Coleman produit des matières colorantes analogues en employant les chlorures de bismuth, d'arsenic, et aussi en se servant de peroxyde de bismuth ou acide bismuthique ou d'un bismuthate qui fournissent un précipité qu'on purifie comme celui donné par le perchlorure d'antimoine.

On le voit, ce procédé de M. J.-J. Coleman est presque identique avec celui patenté sous le nom de M. Smith, le 11 août 1860 (tome I, page 380). On constate néanmoins des proportions différentes.

PRODUITS CHIMIQUES, dits *cyanobenzine* et *iodobenzine*.

Procédé de MM. LAURENT *et* CASTHELAZ.

(Brevet d'invention du 10 décembre 1861. — N° 52,224).

Lorsqu'on traite les nitrobenzines de toutes provenances par de l'acide chlorhydrique et du fer, et qu'on porte le mélange à une température douce, soit au bain-marie ou au bain de sable, il se forme une réaction donnant un mélange de matières colorantes ; c'est de l'iodobenzine bleu, du cyanobenzine vert, et un peu d'érythrobenzine rouge ; on sépare ces différents produits colorés en les lavant dans des huiles de schiste.

(Voir à la même date le procédé des mêmes industriels pour la préparation de l'*érythrobenzine*, tome I, p. 390.)

MOYEN D'EXTRAIRE UN PRINCIPE TINCTORIAL DES HYDROCARBURES PROVENANT DE LA HOUILLE DISTILLÉE.

Procédé de M. GAUMONT.

(Brevet d'invention du 28 avril 1862. — N° 53,946).

L'extraction de cette matière colorante se fait en traitant les hydrocarbures par les métaux de la première section, par exemple, par la chaux; on introduit cette chaux dans un tube qu'on porte à une haute tempéra-

ture. Puis on verse peu à peu par un des bouts du tube de l'hydrocarbure qui se volatilise. Les vapeurs traversent le tube et la chaux pour s'échapper à l'autre extrémité. Le calcium s'empare alors de la matière colorante, et l'opération terminée, on retire le calcaire qu'on met en poudre et qu'on soumet à un lavage pour en extraire la matière colorante.

FORMATION DIRECTE DE L'ANILINE POLYCHROMATIQUE.

Procédé de M. RAVE (1864).

« Je forme l'aniline polychromatique en prenant 5 parties acide chlorhydrique ordinaire du commerce et 1 partie aniline blanche.

« Je mélange et laisse refroidir; ensuite j'ajoute une partie peroxyde de manganèse. Je porte à une douce chaleur. Quand mon mélange a pris une teinte bleue verdâtre, le produit est prêt à l'emploi. On peut encore remplacer le mélange qui précède par d'autres corps, tels que le chlorure de chaux, le permanganate de potasse, les iodures, etc., etc. Mais ces différentes méthodes, conduisant à un résultat identique, seraient considérées comme contrefaçon (!)

« *Chlorure de chrome.* — Je prends 5 parties acide chlorhydrique et 1 partie bichromate de potasse moulu; je mélange et laisse en contact vingt-quatre heures; je décante, et le produit liquide est le produit utile.

« *Emploi en teinture.* — On verse dans le bain de teinture une quantité variable d'aniline polychromatique, on abat la laine dans le bain, on chauffe, on retire ensuite la laine et on ajoute au bain une petite quantité de chlorure de chrome. La nuance commence à foncer en virant avec une parfaite égalité (1). »

(1) L'obscurité de ce procédé est incontestable.

ROUGE ET VIOLET D'ANILINE.

Procédé de M. CHEVALIER, *de Lyon.*

(Brevet d'invention du 22 septembre 1865. — N° 68,799).

M. Chevalier transforme l'aniline en arséniate ou autre sel. Il ajoute un nitrite de potasse ou autre, en poids égal à l'aniline employée, et chauffe jusqu'au degré d'ébullition de l'aniline, sans dépasser ce degré.

L'opération est achevée lorsque la matière vire au bleu sur un avivage acide.

La masse est traitée par l'eau bouillante.

On ajoute du chlorure de sodium qui précipite le rouge. Une eau acidulée dissout le violet que l'on précipite à son tour par un alcali neutralisant.

MOYENS POUR OBTENIR DES NUANCES VIOLETTES ET BLEUES EXTRAITES DE L'ANILINE.

Procédé de M. GUÉTAT (Antoine-Louis-Marie), *dit* GUÉTAT AINÉ, *à Lyon.*

(Brevet du 27 février 1866. — N° (?) — Certificat du 16 février 1867).

Le point capital du brevet de M. Guétat aîné, est la production du violet et du bleu d'aniline sans passer par l'emploi des sels de rosaniline, production qu'il considère comme nouvelle.

Dans son brevet principal, il emploie un mélange d'aniline, d'un acide (producteur du rouge) et d'acide benzoïque.

Dans son addition, il emploie un mélange d'aniline, d'alcool et d'un acide.

Nous engageons M. Guétat aîné à lire, dans le présent ouvrage, toutes les antériorités brevetées qui y sont indiquées.

PRÉPARATION DE COULEURS D'ANILINE.

Procédé de M. STADELER (1).

Les matières colorantes de l'aniline sont en général le produit de la réaction sur cette substance ou sur un mélange d'aniline et de toluidine, de réactifs propres à enlever de l'hydrogène à ces corps. Il a donc paru vraisemblable à M. Städeler que la réaction sur l'aniline ou la toluidine de réactifs analogues, mais moins riches en hydrogène, permettait de produire directement des matières colorantes. Ces réactifs plus pauvres en hydrogène sont principalement l'azobenzole $C^{24}H^{10}Az^2$; — l'hydrazobenzole et la benzidine $C^{24}H^{12}Az^2$, auxquels il convient d'ajouter le nitrobenzole $C^{12}H^5AzO^4$. M. Städeler a mélangé tantôt ces corps entre eux, tantôt avec l'aniline et la toluidine et leurs sels dans des tubes en verre, et les a soumis avec lenteur, pendant deux heures environ, à une température qui s'est élevée peu à peu de 180° à 230° C. Le résultat de ces expériences a confirmé ses conjectures, et bien que les couleurs obtenues paraissent identiques avec celles déjà connues, elles se distinguent, toutefois, par leur belle teinte violette et un beau bleu, et semblent mériter d'autant plus d'attention que leur préparation est très-simple et que les matières qui servent à leur préparation sont à un prix plus modéré ou du moins à peine supérieur à celui de l'aniline elle-même. Ces expériences ont donc démontré que l'aniline, sans le concours de la toluidine, peut donner de magnifiques couleurs violette et bleue, et que l'azobenzole et le nitrobenzole, quand ils se décomposent avec 2 équivalents d'aniline, fournissent pour produit principal cette même couleur bleue. Il est vrai de dire que l'aniline du commerce donne, avec le nitrobenzole et l'azobenzole du commerce, les mêmes couleurs; mais quand l'aniline contient beaucoup de toluidine, les couleurs sont moins belles.— Enfin, on n'obtient une matière colorante rouge

(1) *Le Technologiste*. Novembre 1865.

vif avec l'aniline et l'azobenzole que quand ces corps ne sont pas mélangés de toluidine.

COULEURS D'ANILINES ROUGES, VIOLETTES, BLEUES, JAUNES, VERTES ET NOIRES.

Procédé de M. RADISSON, *préparateur à l'école de la Martinière, à Lyon.*

(Brevet d'invention du 22 décembre 1866. — N° 74,183).

Le mémoire de M. Radisson contient la description du procédé formulé en six paragraphes.

L'inventeur, dans son brevet, n'indique ni les quantités de produit à employer, ni les températures auxquelles il faut s'arrêter. Il ne dit rien non plus du rendement en matière colorante.

L'invention consiste :

1° A faire réagir l'*acroléine* sur l'*aniline* commerciale; il se produit à volonté une matière colorante *rouge* ou *jaune*.

2° A faire réagir l'*acroléine* ou l'*acide acrylique* sur la fuchsine. Selon qu'on augmente plus ou moins les quantités d'acroléine ou d'acide acrylique, on produit des *matières colorantes violettes, bleues, vertes* et même *noires*. Pour obtenir le noir, il faut le concours d'un agent secondaire non indiqué dans le brevet.

Quoique la description ne l'indique pas, il est probable que, dans toutes ces manipulations, la réaction est aidée par la chaleur.

Les matières colorantes obtenues peuvent être employées directement en teinture ; elles teignent la laine et la soie sans mordants et les fibres végétales après les avoir animalisées.

Cependant, elles augmentent en éclat et en richesse de nuance, si on les a préalablement épurées.

Au dire de M. Alfraise, cette curieuse action de l'acroléine aurait été signalée un an avant M. Radisson, par M. Muller (de Bâle).

Quoi qu'il en soit, si la réaction annoncée dans le brevet que nous examinons se produit régulièrement, elle ouvre une nouvelle voie à l'industrie des matières colorantes, car l'acroléine, tout en étant un produit excessivement incommode et dangereux à fabriquer, à cause de l'action fortement irritante que ce corps exerce sur les yeux et les voies respiratoires, l'acroléine, disons-nous, n'en est pas moins un produit bon marché, puisqu'on peut le fabriquer avec la glycérine qui, aujourd'hui, ne vaut plus que 110 à 120 fr. les 100 kilog.

On pourrait atténuer le danger de la préparation de l'acroléine en faisant réagir ce corps à l'état naissant sur l'aniline ou la fuchsine (M. Alfraise).

Un des bons moyens de préparer l'acroléine, consiste à distiller la glycérine dans une cornue spacieuse sur du bisulfate de potasse. L'acroléine est recueillie dans un récipient bien refroidi, comme pour l'aldéhyde, et en faisant dégager les gaz dans un mélange absorbant et dans une cheminée de tirage.

L'acroléine est ensuite rectifiée à l'abri de l'air et conservée de même, car elle s'altère très-vite.

Cette préparation de l'acroléine repose sur l'action déshydratante du bisulfate de potasse, qui enlève 4 éq. d'eau à la glycérine.

$$\underbrace{C^6 H^8 O^6}_{\text{Glycérine.}} = \underbrace{C^6 H^4 O^2}_{\text{Acroléine.}} + \underbrace{4 HO}_{\text{Eau.}}$$

PRÉPARATION DE TOUTES LES ESPÈCES DE COULEURS D'ANILINE (1).

A une solution aqueuse étendue et froide de pourpre d'aniline, de magenta, d'azuline, etc., on ajoute de l'amidon de froment, et on abandonne le mélange quelques heures, en le remuant fréquemment. — Toute la matière colorante est absorbée, et la liqueur est presque complétement décolorée.

(1) Nous ne connaissons pas l'auteur de ce procédé.

Dans une solution modérément concentrée d'azuline, toute la matière bleue est absorbée, tandis que la liqueur prend une teinte rouge due à la matière de cette couleur qui accompagne ordinairement l'azuline. — Le bleu disparaît même dans les solutions étendues. En traitant par l'alcool concentré, on peut enlever la couleur à l'amidon, et de cette manière, il devient possible de préparer toutes les espèces de couleurs d'aniline, jaune-rose, différentes nuances de rouge, bleu, etc.

CHAPITRE IX.

Rendement des houilles, des goudrons et des anilines commerciales en matières colorantes.

QUANTITÉ DE PRODUITS COLORÉS EXTRAITS DU GOUDRON DE HOUILLE.

Par M. V. Kletzinsky (1).

Une série d'expériences contrôlées, entreprises pour constater les quantités de produits colorés, a fourni en moyenne les résultats que voici :

100 parties de goudron (de houille) fournissent 1 1/2 partie de *benzole* pur ($C^{12} H^6$) et 3 parties du liquide appelé *benzine.*

100 parties de benzole et 200 parties d'acide nitrique à 48° Baumé, mélangées avec précaution, lavées après la nitrification et avoir enlevé le produit jaune orangé, fournissent 100 parties de *nitrobenzole* pur ($C^{12} H^5 Az O^4$) (la théorie exigerait 150 parties), ou ce qu'on appelle *essence artificielle d'amandes amères*, ou *essence de mirbane.*

100 parties de nitrobenzole, 125 parties d'acide acétique concentré et 180 parties de limaille de fer, après plusieurs heures de digestion, fournissent 75 parties d'aniline brute.

(1) *Le Technologiste.* Juin 1865.

— Cette matière, neutralisée par l'acide chlorhydrique du commerce, et l'hydrochlorate d'aniline dissous dans l'eau, filtrée pour en séparer les impuretés oléo-résineuses, évaporée, légèrement saturée par une bouillie de chaux, et, distillée, fournit, après une rectification, 70 parties d'aniline pure $C^{12}H^7Az = C^{12}H^5.H^2, Az$.

100 parties d'aniline qu'on attaque par 200 parties d'acide arsénique $AsO^5, (HO)^3$ et fait chauffer, fournissent, après une distillation ménagée et graduée de plusieurs heures, 150 parties d'une masse brute, dont on extrait 50 parties de cristaux de fuchsine chimiquement pure.

Notons en passant que ces derniers chiffres sont au-dessus de la réalité industrielle; car on obtient en pratique, par l'emploi de l'acide arsénique, seulement 33 0/0 du poids de l'aniline, en rouge cristallisé.

En utilisant les observations de M. Hofmann, d'après lesquelles la toluidine joue un rôle important dans la synthèse de la rosaniline, M. Coupier est arrivé, dans son usine de Poissy, à un rendement maximum de 35 à 38 0/0 de cristaux d'une grande beauté. La matière colorante brute est de plus, exempte de goudron, et d'une purification très-facile. Il suffit, à cet effet, de préparer *séparément* de l'aniline et de la toluidine pures et de mélanger ces deux bases dans les proportions les plus convenables, indiquées par l'expérience.

Résumons le travail de M. Kletzinsky, en prenant comme résultat final les 50 parties de fuchsine pure qu'il obtient en traitant 100 parties d'aniline.

100 kilog. de goudron donneraient donc 3 kilog. de benzine commerciale, contenant 1 kilog. 1/2 de benzine pure ($C^{12}H^6$).

Ces 3 kilog. de benzine commerciale produiraient 3 kilog. de nitrobenzine commerciale, lesquels donneraient, par le traitement du fer et de l'acide acétique, 2 kil.25 d'aniline brute.

Enfin, ces 2 kil.25 d'aniline brute, traités par l'acide arsénique, fourniraient 3 kil.37 de rouge brut, dont on extrairait 1 kil.12 de fuchsine pure (arséniate de rosaniline).

Or, si nous nous reportons maintenant au chapitre II, livre troisième du présent manuel (tome I, page 115), nous voyons qu'en général on peut compter, en distillant convenablement des houilles de bonne qualité, sur une moyenne de 3 0/0 de goudron sur la masse de houille distillée.

Dès lors, si 100 kilog. de goudron donnent 1 kil.12 de fuchsine pure, les 3 kilog. de goudron produits par 100 kilog. de houille donneraient 0 kil.0336 de fuchsine pure, soit 33 gram.6.

En d'autres termes, 100 kilog. de houille produiraient 0 kil.0336 de fuchsine pure.

Par conséquent, pour obtenir 1 kilog. de cette fuchsine pure (arséniate de rosaniline), il faudrait distiller 2976kil.190 de houille, soit 3000 kilog. en chiffres ronds.

Si, au lieu de prendre les 3 parties de benzine produites par 100 parties de goudron, on faisait les calculs sur le *benzole* dont parle M. Kletzinsky (1 1/2 pour 100 de goudron), il faudrait distiller 6000 kilog. de houille pour obtenir 1 kilog. d'arséniate de rosaniline.

Pour le violet, si on se base sur la fabrication industrielle, en 1862, de la maison J.-J. Muller et Cie, de Bâle (procédé Perkin, au bichromate), on constate que 100 parties d'aniline donnent 60 0/0 de violet en pâte contenant 7 0/0 de violet sec, — en un mot, que 100 kilog. d'aniline produisent 4kil.200 de violet sec, — et un chiffre moindre en violet cristallisé.

Dès lors, en rapportant ce résultat aux données de M. Kletzinsky, on trouve que 100 kilog. de goudron produiraient 0 kil.0945 de violet d'aniline sec;

Que 100 kilog. de houille donneraient seulement 0kil.002835 de ce violet sec;

Et qu'il faudrait, pour en produire 1 kilog., distiller 35,262 kilog. de houille. S'il en est ainsi, combien donc a-t-il fallu distiller de houille pour obtenir le bloc de *Violet de Paris* qu'on admirait dans la vitrine de MM. Poirier et Chappat, et du petit au grand, combien donc a-t-il fallu distiller de houille pour fabriquer tous les rouges

et les violets d'aniline qui sont à l'Exposition? Des millions de kilog. certainement!

Si on applique les résultats ci-dessus aux quantités de houilles distillées :

1° Par la Compagnie du gaz « La Parisienne ; »
2° Par la France entière ;
3° Par l'Europe,

on arrive aux résultats suivants :

La Compagnie du gaz « La Parisienne » consomme annuellement 400,000 tonnes de houille ; elle pourrait donc produire, à 3 0/0 de goudron (1), 130,000 kilog. de fuchsine cristallisée par an, si elle utilisait *tout* son goudron à la fabrication de cette matière colorante, et en prenant pour base les 3 kilog. de benzine donnés par 100 kilog. de goudron.

Si elle ne fabriquait que du violet sec, elle n'en pourrait produire que 12,474 kilog. par an.

La France, à elle seule, carbonise par année, plus de 3 millions de tonnes de houille qui produiraient (à 3 0/0 de goudron), 90 millions de kilog. — Partant de là, si tout ce goudron était appliqué à la fabrication du rouge d'aniline cristallisé, on obtiendrait 975,000 kilog. de ce rouge.

Appliqués à la fabrication du violet au chromate, ces 3 millions de tonnes de houille ne produiraient annuellement que 93,555 kilog. de violet *sec*.

Enfin, appliquant ces calculs à la production de l'Europe, on arrive aux résultats suivants :

L'ensemble des usines à gaz de toute l'Europe consomme environ 8 millions de tonnes de houille par année, qui (à 3 0/0) produisent 240 millions de kilog. (240 tonnes)

(1) Nous conservons ce chiffre de 3 0/0 de goudron pour 100 de houille, — quoique M. Knab admette d'une part 5 0/0, et dans une autre partie de son travail, seulement 4 0/0, comme rendement moyen — faisant remarquer que le chiffre de 50 0/0 de fuchsine cristallisée donné par 100 d'aniline, d'après M. Kletzinsky, n'est en réalité industriellement que de 33 0/0 en moyenne et de 35 à 38 0/0 au maximum quand on fait usage d'aniline et de toluidine pures.

de goudron, lesquels donneraient naissance à 2 millions 600 mille kilog. de fuchsine cristallisée, ou à 249,480 kilog. de violet sec d'aniline.

On voit que, malgré ces chiffres élevés, la chimie et l'industrie ont encore à travailler pour utiliser d'une manière plus économique et plus rationnelle les sous-produits provenant de la distillation en vases clos des combustibles minéraux.

Rendement en couleur rouge cristallisé obtenu par les principaux procédés.

			Sur l'aniline employée.	
1°	Procédé	Hofmann (bichlorure de carbone)	2 p. 100.	
2°	—	Verguin (bichlorure d'étain).	4 à 5	—
3°	—	Gerber-Keller (nitrate de mercure)	15 à 16	—
4°	—	Depouilly et Lauth (acide azotique)	11 à 12	—
5°	—	à l'acide arsénique (1862). . .	20 à 22	—
6°	—	— (1865-66).	33	—
7°	—	aniline et toluidine (1867). . .	35 à 38	—

LIVRE SEPTIÈME.

Documents théoriques et analytiques se rattachant à la composition, la formation et l'analyse des couleurs dites d'aniline.

Nous diviserons ce livre en deux chapitres bien distincts l'un de l'autre.

Dans le premier nous nous occuperons de la composition élémentaire des diverses couleurs d'aniline, et des théories émises sur leur constitution et leur mode de formation. Le deuxième chapitre sera spécialement consacré à l'examen des méthodes analytiques proposées pour caractériser les couleurs d'aniline.

CHAPITRE I.

DOCUMENTS THÉORIQUES ET ANALYTIQUES RELATIFS A LA COMPOSITION ET A LA FORMATION DES COULEURS DITES D'ANILINE.

La plupart des matières colorantes dérivées du goudron de houille, et par suite de la houille, sont encore très-peu connues au point de vue scientifique ; on ignore en général et leur composition, et surtout les conditions réelles de leur formation.

Certainement, les beaux travaux de M. Hofmann sur la rosaniline, ceux de M. Perkin sur la mauvéine, ceux de MM. Lauth, Rosenstiehl, Camille Kœchlin sur le noir d'aniline, sont venus jeter quelque lumière sur l'importante question de la formation des rouges, des violets et des noirs, dits d'aniline ; mais, que sait-on de la relation qui existe entre la houille, le goudron, ou les différents

hydrocarbures extraits de ce goudron, et les diverses matières colorantes obtenues par une série de transformations successives de la matière première? Bien peu de chose.

Et d'abord, est-on fixé sur la nature réelle de cette matière première? on verra bien que non si on se rend bien compte des procédés suivis pour se procurer cette matière première, et de la composition complexe qu'elle possède.

A ce propos, l'application des beaux travaux de M. Warren, sur les points d'ébullition des hydrocarbures volatils, et celle du nouveau procédé, si ingénieux, de condensation fractionnée du même savant, sont appelées, nous le croyons, à jeter un grand jour sur cette question capitale. (*Voir* tome I, page 165.)

Pendant plusieurs années (et encore maintenant), n'a-t-on pas appelé *aniline*, le mélange très-complexe des divers alcaloïdes retirés des huiles de houille par la transformation d'un produit plus complexe encore, la *benzine ?*

Pour le rouge, combien de théories, toutes très-ingénieuses, n'a-t-on pas émises pour expliquer sa formation, pour définir sa nature? théories tombant toutes devant le résultat inattendu, quoique prévu par M. Guignet, dès 1859, que les rouges d'aniline sont les sels d'une base qui, elle, résulte de l'union de l'aniline pure et de la toluidine pure.

Que penser même de cette dernière théorie en présence des travaux de M. Coupier, venant prouver que la *toluidine seule* (même celle obtenue avec le toluène du Baume de Tolu) donne du rouge; — que la *xylidine* donne *seule* aussi du rouge, et que ces deux matières colorantes possèdent sensiblement les mêmes caractères que les rouges dits de rosaniline?

Quelle est aussi la nature théorique de l'*érythrobenzine* de MM. Laurent et Casthelaz ?

Pour le violet on est aussi peu fixé; car, la théorie de la mauvéine, sœur de celle de la rosaniline, de M. Hofmann, ne s'applique pas indistinctement à la composi-

tion de *tous* les violets d'aniline, et ces violets sont nombreux et différents.

La mauvéine n'a été extraite jusqu'ici par M. Perkin, que du violet au chromate; mais, est-ce la même base qui existe dans les violets au chlore, aux hypochlorites, à l'oxyde puce, au peroxyde de manganèse, etc., dans les violets éthyliques (violet Hofmann), méthyliques (violet de MM. Poirier et Chappat)? nous en doutons beaucoup.

Connaît-on exactement la théorie de la formation de ces magnifiques violets éthyliques et méthyliques, et la relation qui existe entre ces violets et les rouges d'aniline ou de rosaniline ; — entre ces violets et la matière dite éthyl ou méthylaniline qui les fournit, et sur la composition réelle de laquelle on n'est même pas encore fixé ?

Pour le bleu — même obscurité — ou au moins mêmes divergences dans les théories émises, dès l'instant où la théorie de la rosaniline est contestable.

Quant aux verts, aux jaunes, aux bruns dits d'aniline, aucun travail (sauf celui de M. Alfraise sur le vert) n'a été fait pour déterminer leur formation, leur nature.

Enfin, pour le noir d'aniline, on sait bien aujourd'hui le rôle que joue le cuivre dans sa formation sur tissus de coton ; « mais le noir, dit M. C. Kœchlin, est-il un dérivé d'aniline pure ou de toluidine pure, ou pour ne pas faire exception à la règle à l'ordre du jour, dériverait-il des deux alcaloïdes, même pour des cas de désorganisation si avancée ? Cette nécessité d'association patronnée par des formules, paraît confirmée par la pratique pour ce qui est de la rosaniline et de la mauvéine. Sans toluidine, pas de coloration possible avec l'aniline; sans aniline, pas plus de coloration avec la toluidine (1)

« En équivalents, celle-ci figure même au double et triple de l'aniline; si bien, que ce que nous croyions des couleurs d'aniline, étaient à proprement parler plutôt

(1) A l'époque (1865) où M. C. Kœchlin écrivait ces lignes, il ne savait pas que M. Coupier venait de démontrer qu'on obtient du rouge avec la toluidine seule.

des couleurs de toluidine et que, quand depuis 30 ans, nous prenions pour de l'aniline les indices décelés en bleu violacé par les hypochlorites, nous pouvons dès à présent dédoubler notre imagination ! »

D'où vient donc qu'au point de vue scientifique, cette grande et belle question n'est pas encore résolue, c'est que « peu soucieuse d'approfondir la nature des nouvelles matières tinctoriales qui lui étaient offertes, indifférente à leur étude, et préoccupée seulement des avantages que ces produits pouvaient présenter dans leur application, l'industrie a accueilli et développé ces découvertes avec le plus grand empressement, les a continuées à son tour, et, devançant en cette occasion la science, lui a laissé un nombre considérable de problèmes à résoudre, d'études à poursuivre, de résultats à expliquer. Incapable d'achever, au fur et à mesure qu'ils se présentaient, des travaux aussi difficiles, et qui se compliquaient toujours davantage, la science, qui cherche à se rendre compte de tout, et dont la marche est lente, mais sûre, n'a encore abordé qu'un petit nombre de ces questions ; mais les résultats qu'elle a déjà fournis sont du plus haut intérêt (1). »

Abordons maintenant l'étude historique des diverses théories émises pour expliquer la formation et la nature des diverses couleurs dites d'aniline.

Prenons d'abord les rouges d'aniline.

ROUGES D'ANILINE.

Fuchsine, azaléine, aniléine rouge.

Recherches de M. Guignet. — Le premier travail fait pour établir la constitution du rouge d'aniline est de M. Guignet (2), communiqué à la Société chimique de Paris, le 23 décembre 1859.

(1) MM. Pelouze et Fremy, *Traité de Chimie*. 3e édition. T. 6, page 277.

(2) *Répertoire de Chimie pure*. Février 1860, p. 117. *Dingler's Polyt. Journ*. CLVI, p. 150.

M. Guignet a surtout étudié la fuchsine de MM. Renard frères et Franc, de Lyon (celle obtenue avec le bichlorure d'étain fumant).

M. Guignet considère la fuchsine comme l'hydrochlorate d'une base particulière non oxygénée, ou plutôt un mélange de cette base avec son chlorhydrate.

Pour M. Guignet, la fuchsine pourrait bien être la *chlorazophénylamine* et avoir la composition $C^{12}H^{7}ClAz^{2}$ par analogie avec la nitrazophénylamine, qui est $C^{12}H^{7}(AzO^{4})Az^{2}$; ces deux corps dérivant tous deux de l'azophénylamine.

M. E. Kopp ne partage pas cette opinion « par la simple raison que l'aniline ne contient qu'un équivalent d'azote, tandis que l'azophénylamine et ses dérivés en renferment deux équivalents. Or, aucune des réactions pouvant donner naissance à la fuchsine n'explique d'où proviendrait cet équivalent d'azote qui se serait ajouté à l'aniline. »

Recherches de M. Béchamp. — Le second travail sur les rouges d'aniline fut un Mémoire de M. Béchamp « *sur la génération de la fuchsine, nouvelle base organique, matière colorante rouge dérivée de l'aniline* (1). »

Les conclusions des expériences de M. Béchamp, sont:

1° Que les sels de toutes les bases ne sont pas capables de développer la couleur rouge avec l'aniline; les sels à bases réductibles conviennent *seuls*, jusqu'à un certain point, quelle que soit la nature de l'acide.

2° Que l'acide des composés métalliques se retrouve intact dans le produit brut de la réaction, et par conséquent :

3° Que l'élément négatif des combinaisons métalliques du premier ordre ou du second ordre, ne peut entrer dans la composition de la fuchsine, si ce n'est l'oxygène de la base des oxysels.

Ayant posé toutes ces lois de formation de la matière

(1) *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences.* Mai 1860, n° 19, p. 870, t. 50.
Annales de Chimie et de Physique. Août 1860. T. 59, p. 396.

colorante rouge, M. Béchamp en déduit, enfin, la conséquence finale que la composition de la fuchsine est la même, quel que soit le procédé compris dans la méthode générale qui ait été appliqué.

Ayant préparé de la fuchsine tout à fait pure, M. Béchamp lui assigne les caractères suivants :

La fuchsine *est une base organique* peu soluble dans l'eau. A l'état hydraté, elle est rouge foncé. Pure, telle qu'on l'isole en la précipitant par l'éther de la dissolution alcoolique, elle apparaît sous la forme de paillettes non cristallisées, d'un vert métallique éclatant.

La solution aqueuse est rouge; elle se dissout avec la même couleur dans l'alcool, l'esprit de bois, l'acétone. Elle engendre des sels incristallisables, dont les dissolutions sont rouges lorsqu'elles sont neutres, et jaunes en présence d'un excès d'acide.

L'acide sulfureux décolore peu à peu la dissolution, mais par la concentration à une douce chaleur, la couleur rouge reparaît.

La formation de la fuchsine est précédée, dans certains cas, de celle d'un composé blanc qui est en relation directe avec la réaction qui engendre la fuchsine.

Enfin, la formule de la fuchsine est :

$$C^{24}H^{10}Az^2O^2 \text{ ou bien } C^{24}H^{12}Az^2O^2 = C^{12}H^6AzO$$

Deuxième Mémoire de M. Béchamp (1). — « Nouvelles recherches concernant la génération de la fuchsine, et généralement des matières colorantes dérivées de l'aniline et de ses homologues, la toluidine, la xylidine et la cumidine. »

Dans ce Mémoire, M. Béchamp annonce que « des déterminations exactes lui ont permis d'établir, pour la formation de la fuchsine, par le bichlorure d'étain, l'équation suivante :

$$\underbrace{3C^{12}H^7Az}_{\text{Aniline}} + \underbrace{2Cl^2Sn}_{\text{Bichlorure d'étain}} + \underbrace{HO}_{\text{Eau}} = 2HCl, ClSn, \underbrace{C^{12}H^7Az}_{\text{Aniline.}} + \underbrace{C^{12}H^6AzO}_{\text{Fuchsine.}}$$

(1) *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences.* 1860. T. 51, p. 356.

« La fuchsine est donc de l'*oxyaniline* ou un isomère. Dès lors on comprend facilement que la fonction basique ait diminué et que celle d'acide tende à se prononcer. »

Dans ce second Mémoire, rempli de contradictions, que M. E. Kopp a fait ressortir avec beaucoup de talent dans ses *Etudes sur la préparation des matières colorantes artificielles* (1), — et auxquelles nous renvoyons le lecteur, — M. Béchamp en arrive à dire que « toutefois la fuchsine *est un acide très-faible*, qui se dissout dans les carbonates alcalins, à la façon de l'acide silicique gélatineux ; ces dissolutions sont elles-mêmes incolores. »

D'après M. Béchamp (2), la fuchsine est un des termes de l'équation du violet et d'une base jaune, et ces deux derniers composés dérivent d'une même transformation de la fuchsine.

Recherches du chimiste anonyme qui a fait le travail analytique formant la base du 5e certificat d'addition (du 14 février 1860) *de MM. Renard frères*, tome I, p. 359.

Ces recherches, qui précèdent le premier Mémoire de M. Béchamp, ont très-probablement été communiquées à MM. Renard frères par ce dernier. La ressemblance entre les deux travaux est frappante, ainsi qu'on peut en juger par la partie analytique dudit certificat que nous donnons en entier dans ce chapitre.

Comme dans le travail de M. Béchamp, l'auteur anonyme dit que la fuchsine est une base rouge oxygénée, dont le produit Renard frères est le chlorhydrate neutre.

Ladite base hydratée est rouge (à l'état anhydre, elle est d'un vert très-beau, à reflet éclatant), et tous ses sels à acides incolores, à l'état hydraté ou dissous, sont colorés en rouge ou en violet.

(1) *Moniteur scientifique*. T. II, 99e livr., 1er décembre 1860, page 1049 et suivantes.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*. T. 59, p. 408.

RAPPORT SUR LE ROUGE D'ANILINE — rédigé en juin 1860.
Premier travail de MM. Persoz, De Luynes et Salvetat.

La manière de voir de MM. Persoz, De Luynes et Salvetat, relativement à la formation des matières colorantes dérivées de l'aniline, est la suivante :

« La fuchsine, ou matière colorante rouge, n'est point un produit d'oxydation de l'aniline, mais elle résulte d'un simple changement d'état moléculaire provoqué par l'agent chimique variable qu'on met en présence de l'aniline. Pour que ce changement d'état moléculaire ait lieu, il faut l'emploi d'une température de 180 à 200°.

« L'indisine ou matière colorante violette est, au contraire, un produit résultant de l'oxydation de l'aniline, et dont la formation est jusqu'ici, toujours accompagnée de la production d'une forte proportion de matière résineuse.

De là résulte qu'en employant des corps non oxydants (1), on n'obtient que de la fuchsine, tandis que l'emploi de corps oxydants, lorsqu'il entraîne à sa suite une véritable oxydation de l'aniline, provoque la formation d'indisine en quantité plus ou moins considérable, mais qui, même dans les circonstances les plus favorables, est toujours relativement très-faible. »

MM. Persoz, De Luynes et Salvetat insistent sur cette circonstance que « sans contester que la matière colorante rouge puisse, dans certains cas, jouer le rôle de base, elle remplit non moins souvent, et peut-être plus souvent le rôle d'acide. En effet, sous l'influence des acides, la fuchsine, ou plutôt *l'acide fuchsique*, peut toujours teindre, car dans ces circonstances, il est libre et apparaît avec toutes ses propriétés. Au contraire, l'acide fuchsique combiné aux bases puissantes : potasse, soude,

(1) M. Persoz, à cette époque, ne devait pourtant pas ignorer que l'acide chromique produit du rouge avec l'aniline commerciale et ses sels. (Voir le procédé Roquencourt et Dorot, rouges d'aniline, Livre VI, chapitre I, tome I, page 351.)

ammoniaque, etc., forme des combinaisons incolores; il ne teint plus, et il faut l'intervention d'un acide pour le *déplacer* et pour lui rendre son aptitude à se combiner avec les fibres textiles. L'acide fuchsique se comporte donc, dans ces circonstances, exactement comme le fait la carthamine ou plutôt l'acide carthamique.

Les résultats obtenus d'une part par M. Béchamp, de l'autre, par MM. Persoz, De Luynes et Salvetat, se contredisent à tel point, qu'il est impossible de les concilier.

Première opinion de M. E. Kopp, sur la fuchsine.

« De ce que la fuchsine, dit M. E. Kopp (1), joue tantôt le rôle d'acide, et tantôt le rôle de base, nous croyons devoir en conclure qu'elle n'est ni l'un ni l'autre, mais qu'elle appartient plutôt à cette classe assez nombreuse de corps indifférents, capables de se combiner aussi bien aux acides qu'aux alcalis.

« Nous la rangerions donc volontiers dans la même catégorie que l'eau, l'urée, le sucre de gélatine et un assez grand nombre d'autres matières colorantes.

« Pour ce qui concerne l'influence de la fonction d'un corps jusque dans la couleur de ses combinaisons, nous pensons qu'il ne faut pas y attacher une trop grande importance. On risquerait fort de faire de nouveau une loi pour laquelle les exceptions seraient plus nombreuses que la règle. »

CONSTITUTION DE L'AZALÉINE. — *Opinion de M. Th. Schneider, de Mulhouse* (2).

Cet habile chimiste a examiné l'*azaléine* de M. Gerber-Keller, produite par la réaction du nitrate mercurique sur l'aniline.

Les nombres trouvés par ce chimiste lui ont fait assigner à l'azaléine la formule $C^{38}H^{20}Az^4O^4$, comme la plus

(1) *Moniteur scientifique*. T. II, 93e livr., 1er novembre 1860.

(2) *Moniteur scientifique*. 1860, no 93, p. 1000.
Répertoire de Chimie appliquée. Septembre 1860, p. 294.

probable, et il considère, d'après cela, cette matière colorante comme un *oxyde de cyanotriphényltriamine*. Dans son travail exécuté avec beaucoup de soin, M. Schneider a cependant également indiqué la formule $(C^{26})C^{36}H^{20}Az^{4}O^{4}$, comme pouvant se concilier avec ses analyses, et il a émis l'idée que ce corps pourrait peut-être appartenir à la classe des corps nitrés.

Dans une note adressée à l'Académie des sciences (1) en 1861, M. Schneider s'est complétement rallié à cette manière d'envisager la constitution de l'azaléine.

Opinion de MM. Schultz et Bolley.

D'après ces chimistes, l'azaléine préparée au moyen du nitrate de mercure et purifiée par les procédés de M. Schneider, leur a fourni des nombres qui s'accordent avec la formule $C^{12}H^{5}AzO$, c'est-à-dire avec la formule de la fuchsine oxygénée de M. Béchamp.

M. Bolley exprime, à cette occasion, l'opinion que le rouge et le violet d'aniline (indisine) pourraient bien avoir la même composition et être des corps isomériques.

CONSTITUTION DE L'ANILINE ROUGE DE MM. LAUTH ET DEPOUILLY.

Deuxième opinion de M. E. Kopp. — 1861. — Un grand nombre d'analyses consignées dans son mémoire sur le rouge de MM. Depouilly frères et Cie (2), amènent M. E. Kopp à assigner à l'*anileine rouge* la formule $C^{36}H^{20}Az^{4}O^{4}$ qui lui paraît la plus rationnelle. D'après cette formule, dit M. E. Kopp, « le rouge d'aniline de MM. Lauth et Depouilly consisterait en principe en 3 équivalents d'aniline, condensés en un seul :

$$3(C^{12}H^{7}Az) = C^{36}H^{21}Az^{3};$$

mais 1 équivalent d'hydrogène y est substitué par de la vapeur nitreuse :

(1) *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences*. 1861, no 15, p. 756.
(2) Mémoire déjà cité.

$$C^{36}H^{21}Az^{3} - H + AzO^{4} = C^{36}\begin{pmatrix} H^{20} \\ AzO^{4} \end{pmatrix}Az^{3};$$

ou $$C^{36}H^{20}(AzO^{4})Az^{3} = C^{36}H^{20}Az^{4}O^{4}.$$

« La matière colorante rouge serait, d'après cette manière de voir, un *trianiline mononitrée.* »

Opinion de M. le Dr Jacquemin (1), *de Strasbourg.*

Des nombres que M. le Dr Jacquemin a trouvés en analysant le rouge d'aniline purifié de MM. Lauth et Depouilly, il déduit la même formule $C^{36}H^{20}Az^{4}O^{4}$ que celle donnée par M. E. Kopp ; comme ce dernier, il considère ce composé comme de l'aniline triplement condensée, dans laquelle un équivalent d'hydrogène a été remplacé par un équivalent du radical AzO^{4}, et propose pour l'aniléine rouge le nom de *nitrotriphénylamine*, conforme aux règles de la nomenclature.

RECHERCHES DE M. HOFMANN. — *Rosaniline.*

Telles étaient les diverses théories émises sur la constitution et la formation des rouges dits d'aniline (fuchsine, azaléine et aniléine), quand apparut le grand travail de M. Hofmann, venant démontrer que toutes ces belles matières colorantes rouges ne sont, d'après lui (2), que les sels divers d'une base unique, la *rosaniline.*

Nos lecteurs trouveront à l'appendice, note nº 7, le travail *in extenso* de M. Hofmann sur la rosaniline, travail dans lequel cet éminent chimiste attribue le succès de ses expériences à la grande abondance de matière colorante pure dont il disposait, grâce aux soins d'un habile fabricant de ses amis, M. Nicholson, tandis que ses prédécesseurs avaient manipulé des produits en pâte encore très-impurs (3), et en proportions relativement trop restreintes.

(1) Mémoire déjà cité.

(2) Nous disons d'après lui, car M. Hugo Schiff, d'une part, et M. Coupier de l'autre, n'admettent pas la théorie de la rosaniline.

(3) Cependant on ne peut nier que les rouges purifiés par la méthode de M. Schneider ne puissent être considérés comme des produits purs.

La base des rouges dits d'aniline et ses principaux composés salins, paraissent avoir été obtenus pour la première fois à l'état de pureté par M. Edw. Chambers-Nicholson, qui obtint ces produits par la méthode de l'acide arsénique. M. Nicholson appela premièrement la base pure des rouges, *roséine*, qui rappelle la couleur rose des solutions des sels de roséine. — Ce nom fut changé par M. Hofmann pour celui de *rosaniline*, afin de rappeler l'origine de cette substance par son nom même.

Pour préparer la rosaniline, M. Hofmann décompose nne solution bouillante d'acétate de rosaniline par un grand excès d'ammoniaque Le précipité cristallin qui se forme, et qui est d'une couleur rougeâtre, constitue la rosaniline à l'état d'assez grande pureté. — Le liquide incolore, séparé par filtration du précipité, dépose, par le refroidissement, des aiguilles et tablettes cristallines, parfaitement blanches. C'est la *rosaniline* pure.

Cette base est puissante, bien définie; elle forme plusieurs séries de sels, presque tous remarquables par leur facilité de cristallisation. M. Hofmann a particulièrement étudié le chlorhydrate, le sulfate, l'oxalate, l'acétate, le formiate, le bromhydrate, les deux chloroplatinates, le chromate, le picrate, le nitrate de rosaniline.

M. E. Kopp a décrit et appliqué le tannate de rosaniline.

Dans un second mémoire (1), M. Hofmann a reconnu que ni l'aniline formée par la distillation de l'indigo avec la potasse, ni celle obtenue avec la benzine pure résultant de la décomposition de l'acide benzoïque, toutes deux bouillant à 182°, n'étaient susceptibles de donner du rouge avec les agents colorants ordinairement employés (bichlorure de mercure, bichlorure d'étain, nitrate de mercure, acide arsénique). Il en est de même pour l'aniline très-pure bouillant à 182°, dérivée de la benzine pure du goudron de houille. (Les essais de M. Städeler sont en complet désaccord avec les expériences de M. Hofmann.)

L'aniline qui est propre à la fabrication contient toujours de la toluidine.

(1) *Comp.-rend. de l'Académie des Sciences.* T. 56, p. 1033 et 1062.

D'un autre côté, la toluidine pure ne donne, seule, aucune trace de matière colorante (1); mais vient-on à mélanger les deux alcalis, on obtient immédiatement de la rosaniline.

D'après ces résultats remarquables, déjà entrevus par un grand nombre de praticiens avant les travaux de M. Hofmann, l'aniline et la toluidine concourraient simultanément à la formation du rouge. La synthèse de la rosaniline se formulerait, d'après M. Hofmann, par l'équation :

$$\underbrace{2\,(C^7H^9Az)}_{\text{Toluidine.}} + \underbrace{C^6H^7Az}_{\text{Aniline.}} + O^3 = \underbrace{H^6O^3}_{\text{Eau.}} + \underbrace{C^{20}H^{19}Az^3}_{\text{Rosaniline.}}$$

Cette manière de représenter le phénomène semble s'accorder assez bien avec les faits pratiques et théoriques, mais elle demande néanmoins de nouvelles recherches pour être définitivement admise. — Ainsi, *deux* molécules de toluidine et *une* molécule d'aniline se souderaient, se condenseraient, en perdant chacune deux atomes d'hydrogène, soit par oxydation, soit de toute autre façon, pour former une molécule de rosaniline. M. Bolley (2) a constaté qu'une partie de l'acide arsénique qu'on fait réagir sur l'aniline toluidinée du commerce, était réduit à l'état d'acide arsénieux dans la proportion d'à peu près 30 pour 130.

D'autre part, « on sait que, dans la préparation industrielle de la rosaniline, on obtient un poids de cette substance qui n'est que le quart environ de celui du mélange d'aniline et de toluidine employé. A la vérité, on recueille à la distillation environ 40 0/0 d'aniline mélangée d'un peu de toluidine qui ont échappé à la réaction ; mais en tenant compte de cette quantité qui n'a donné naissance à aucun produit de transformation, la rosaniline obtenue n'est jamais que la moitié au plus du poids de la toluidine et de l'aniline transformée (3). »

(1) Les travaux de M. Coupier et ceux de M. Stadeler, page 139, sont en complet désaccord avec cette assertion.

(2) *Schweitz. Polyt. Zeitschr.* 1863. T. 8.

(3) *Académie des Sciences.* Séance du 3 décembre 1866. — Note de MM. Girard, De Laire et Chapoteaut.

Mais il ne faut pas perdre de vue, dans cette théorie séduisante de M. Hofmann, que la rosaniline n'est pas le seul terme de la réaction, puisqu'elle ne forme, dans les cas les plus avantageux et avec les meilleurs dosages, que 38 0/0 du poids des alcalis employés. D'après M. Bolley (1), il se dégage de l'ammoniaque dans la fabrication de la fuchsine, et le résidu de la fuchsine brute insoluble dans l'acide chlorhydrique, se compose principalement d'une matière violette soluble dans l'alcool et l'acide sulfurique concentré, et ne donnant que des teintes sales sur soie. M. Kopp y a signalé encore une matière rouge sang moins soluble dans l'eau et les acides que la rosaniline. M. Hofmann en a retiré une matière jaune qu'il a appelée la *chrysaniline*. Enfin, MM. Girard, De Laire et Chapoteaut y ont trouvé la *chrysotoluidine* et la *violaniline*, qu'ils ont décrites dans une note présentée à l'Académie des sciences, le 3 décembre 1866 (voir la note n° 4, à l'appendice).

Dans la plupart des procédés de fabrication de rouge, il se forme, comme produits secondaires, des matières colorantes violettes et bleues signalées par MM. Béchamp, Schneider et Jacquelain. L'histoire chimique de ces substances est à peu près inconnue, et leurs applications sont nulles. Il est probable qu'elles se relient en partie à l'action ultérieure que peut exercer l'aniline sur le rouge.

Dans la production de la rosaniline, il y a donc des produits secondaires dont l'étude demande à être faite; alors seulement on pourra poser une équation certaine.

Il est aussi possible, dit M. Schutzenberger, que l'aniline pure devienne susceptible d'engendrer des couleurs en se condensant, lorsqu'on aura trouvé les conditions convenables à la réussite de l'expérience.

Dans la fabrication du rouge, on préfère les anilines dont le point d'ébullition varie entre 185° et 210° (2). On essaie des mélanges de diverses provenances et de points d'ébullition assez différents, en variant les dosages, jus-

(1) *Loc. cit.*

(2) Ces anilines ne représentent pas des mélanges d'aniline et de toluidine seules. Ils contiennent évidemment d'autres alcaloïdes.

qu'à ce que l'on soit arrivé au plus favorable pour le rendement (1).

Opinion de M. Hugo Schiff (2). — Ce chimiste ne fait pas intervenir la toluidine dans la génération de la rosaniline par le bichlorure d'étain. Il représente la formation de cette matière colorante par l'équation suivante :

$$\underbrace{5\,Cl^4Sn}_{\text{Bichlorure d'étain.}} + \underbrace{20\,(C^6H^7Az)}_{\text{Aniline.}} = \underbrace{3\,(C^{20}H^{19}Az^3)}_{\text{Rosaniline.}} + \underbrace{6\,(C^6H^7Az\,Cl\,H)}_{\text{Chlorhydrate d'aniline.}}$$

$$+ \underbrace{Cl\,Az\,H^4}_{\text{Chlorhydrate d'ammoniaque.}} + \underbrace{5\,Sn\,Cl^2}_{\text{Chlorure d'étain.}} + \underbrace{4\,C^6H^7Az}_{\text{Aniline.}}$$

M. Hofmann trouve cette manière de voir tout-à-fait inadmissible et a confirmé à ce sujet ses premières observations sur la non-production du rouge avec l'aniline pure ou la toluidine pure.

Quant à l'ammoniaque qui prend naissance en même temps que le rouge, elle n'apparaît que dans une autre phase de la réaction, et se relie surtout à la production simultanée du bleu d'aniline.

Opinion de MM. Coupier, A. Langlois, Depouilly frères. — Enfin, M. Coupier a publié dans le *Moniteur scientifique*, t. 7, p. 762, août 1865, des faits qui ne s'accordent nullement avec l'opinion si nettement formulée par M. Hofmann. Cet habile fabricant soutient avoir obtenu avec de la toluidine à 95 pour 100 de pureté, des rendements en rouge cristallisable de 45 à 50 pour 100, et ces chiffres ne doivent pas, d'après lui, être considérés comme le maximum possible. « En introduisant de l'aniline dans la toluidine, les rendements s'amoindrissent graduellement et proportionnellement à la quantité d'aniline ajoutée, et comme résultat final, avec de l'aniline pure mélangée de 5 0/0 de toluidine, on n'obtient que 4 pour 100 de rouge.

(2) E. Kopp, *Bulletin de la Société chimique*. Nouv. série I. 1864, p. 207.

(3) *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences*. T. 56, p. 271 et 545.

« Notre opinion, dit M. Coupier, est donc que les aniline, toluidine, xylidine, etc., composés différents ayant des aptitudes différentes et particulières, en raison de leur état constitutif, doivent être traitées d'une manière spéciale ; que c'est là le véritable point de départ pour arriver à se rapprocher des rendements théoriques, et nous croyons être dans le vrai en considérant aujourd'hui la toluidine comme le seul générateur du rouge, industriellement parlant.

« Ajoutons que le rouge de toluidine, traité par la toluidine dans les conditions ordinaires, donne un bleu d'une grande beauté et d'une épuration facile. »

MM. Depouilly frères et Langlois, qui ont répété les expériences de M. Coupier, sont arrivés aux mêmes résultats.

En rendant compte de l'opinion de M. Coupier, M. Schutzenberger ajoute « que la toluidine pure, mise en contact avec l'acide arsénique, ne peut pas, sans s'altérer, supporter la même température que l'aniline commerciale dans les mêmes conditions. Aussi, la présence de l'aniline est-elle nécessaire pour modérer l'action de l'acide arsénique sur la toluidine.

Opinion de M. Arthur Langlois (1). — « Si l'on traite par l'acide arsénique un mélange d'aniline et de toluidine, la totalité de l'aniline est distillée ou se retrouve dans les résidus, et la toluidine seule est transformée en rouge.

Ainsi, un mélange de :

Toluidine. 70

et de :

Aniline. 30

traité par l'acide arsénique et chauffé comme d'habitude, donne :

Aniline 30

et :

Rouge (chlorhydrate). 28

(1) Extrait d'une lettre écrite à M. Quesneville et dont M. Langlois nous a envoyé la copie le 11 juillet 1867.

ce qui est conforme au rendement connu de la toluidine (1).

« Donc, la rosaniline n'existerait pas, et jusqu'à ce jour, on n'aurait obtenu que du rouge dérivé de la toluidine.

« Quant à l'aniline, elle aurait servi de véhicule à la toluidine dans la transformation susdite. Du reste, d'autres agents très-nombreux pourraient lui être substitués.

« Ainsi se trouverait expliqué le rôle de l'aniline dans la formation du rouge. »

M. A. Langlois ose enfin dire une bonne fois ce que beaucoup de fabricants de couleurs dites d'aniline pensaient depuis longtemps.

Comme complément de la partie scientifique des rouges d'aniline, nous donnons ci-après une série de documents analytiques à l'appui des diverses théories que nous venons de passer en revue, documents que, au point de vue de la composition centésimale, nous avons ensuite résumés en un tableau, faisant voir d'un seul coup d'œil les compositions variables des rouges d'aniline préparés par des procédés différents.

Documents analytiques contenus dans le cinquième certificat d'addition, du 14 février 1860, *de MM.* Renard frères (*voir aux couleurs rouges* 1860), *et relatifs à la composition élémentaire, la formule et l'équivalent de la fuchsine* (2). — (Tome I, pages 354 à 359.)

COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE DE LA FUCHSINE.

Expérience en moyenne.

Carbone	72.573
Hydrogène	5.576
Azote	13.502
Oxygène	8 349
	100.000

(1) Cependant M. Coupier dit obtenir 35 à 38 0/0 de rouge avec la toluidine à 95 0/0 de richesse.

(2) Ce certificat d'addition n'indique pas le nom du chimiste qui a fait ce travail analytique.

Calcul.

C^{24}	144	72.727
H^{10}	10	5.051
Az^{2}	28	14.141
Θ^{2}	16	8.081
	198	100.000

DÉTERMINATION DE L'ÉQUIVALENT DE LA FUCHSINE.

1° 100 parties de chlorhydrate de fuchsine contiennent:

Acide chlorhydrique, 17.13

2° 100 parties de chlorhydrate d'une autre préparation:

Acide chlorhydrique, 15.25

Le calcul, d'après la formule $C^{24}H^{10}N^{2}O^{2}Cl\,H$, exige:

Acide chlorhydrique, 15.6 0/0

La dissolution de ce chlorhydrate est toujours rouge: c'est le chlorhydrate neutre.

3° La base hydratée, séchée dans le vide, étant saturée de gaz acide chlorhydrique, s'y combine avec dégagement de chaleur et engendre un bichlorhydrate dont la couleur est jaune cannelle, et celle de sa dissolution concentrée brun rougeâtre :

Poids du bichlorhydrate	0g.825
Chlorure d'argent	0 . 902 ou
Acide chlorhydrique	0 . 229

Acide chlorhydrique, 27.75 0/0

La formule $C^{24}H^{10}N^{2}O^{2}$, 2 Cl H, du bichlorhydrate, exige 26.93 d'acide chlorhydrique pour 100.

L'existence d'un chlorhydrate acide explique pourquoi, en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, la dissolution d'abord rouge devient peu à peu brune et ensuite jaune.

Le chlorhydrate de fuchsine dissous dans un léger excès d'acide chlorhydrique donne, avec le bichlorure de platine, un précipité de chloroplatinate de fuchsine. Ce chloroplatinate est insoluble ou très-peu soluble dans l'eau. L'alcool le dissout en se colorant en rouge violacé.

Deux dosages faits avec des produits de préparations différentes ont donné :

1°	Chloroplatinate séché à 110°.. .	0g.176
	Platine obtenu..........	0.043
	Platine..............	24.43 0/0
2°	Chloroplatinate séché à 110°. .	0.464
	Platine obtenu..........	0.114
	Platine..............	24.56 0/0

L'équivalent de chloroplatinate, calculé avec la moyenne de ces deux dosages, est égal à 403.75.

La formule $C^{24} H^{10} Az^2 O^2 Cl H, Cl Pt$, donne 404.4 :

C^{24}...............	144
H^{10}...............	10
Az^2...............	28
O^2...............	16
Cl H..............	36.5
Cl^2...............	71
Pt...............	98.9
	404.4

et exige 24.46 0/0 de platine.

La fuchsine ou rouge d'aniline est donc un composé chimique défini, une base rouge parfaitement caractérisée.

Nous répétons ici ce que nous avons dit à la fin de notre quatrième addition, on voit donc clairement (1) que quelles que soient les substances que nous faisons réagir sur l'aniline, la matière colorante nouvelle se produit toujours identiquement la même.

Analyse de la fuchsine. — La base rouge, séparée, comme il a été indiqué au brevet dans les divers traitements qui la produisent ensuite, de la matière colorante violette, a été soumise à l'analyse, soit après avoir été précipitée de son chlorhydrate, soit après avoir été séparée par l'éther de sa dissolution alcoolique concentrée, comme cela a été indiqué dans le brevet susdit.

Dans tous les cas, la base a été analysée après avoir été soumise à une dessiccation complète à la température de 150 à 160°.

(1) Cette conclusion est énoncée avec assurance, mais nullement démontrée (M. Jacquelain).

1° Poids de la matière 0g.240
Acide carbonique 0.638
Carbone 0.174
Carbone 0/0, 72.5

2° Poids de la matière. 0.4205
Acide carbonique 1.121
Carbone 0.305697
Eau. 0.218
Hydrogène. 0.0242
Carbone 0/0, 72.69

3° Poids de la matière 0.365
Eau. 0.174
Hydrogène. 0 01933
Hydrogène 0/0, 5.29

4° Poids de la matière. 0.2166
Eau. 0.111
Hydrogène. 0.01233
Hydrogène 0/0, 5.69

5° Poids de la matière 0.232
Acide carbonique 0.617
Carbone 0.16826
Carbone 0/0, 72.53

6° Poids de la matière 0.181

Volume de l'azote humide à 14°, sous la pression barométrique réduite à zéro de 764mm.65 = 20c.75.
Volume du gaz sec à zéro sous 0°.76 = 19c.55.

Azote. 0g.02456
Azote 0/0, 13.57

7° Poids de la matière. 0g.209

Volume de l'azote humide à 23°, sous la pression barométrique réduite à zéro de 7574 = 25c.
Volume du gaz sec à 0.76 = 23c.343.

Azote. 0g.0281
Azote 0/0, 13.44.

Moyennes.

Carbone.	72 573
Hydrogène	5 576
Azote	13.502
Oxygène	8 349
	100.000

La formule déduite de ces nombres est la suivante :

$C^{12} H^{5} Az O$

Qui donne par le calcul :

Carbone	72.727
Hydrogène	5.051
Azote	14.141
Oxygène	8.081
	100.000

Détermination sur l'équivalent de la base :

1° Poids de la base séchée à 160° . . 0g·7
Poids du chlorhydrate obtenu séché à 100° 0.847
Acide chlorhydrique fixé . . . 0.147
Acide 0/0 au chlorhydrate, 17.3.

2° Poids de la base séchée à 160°. . 0.564
Poids du chlorhydrate séché à 105° 0.6655
Acide chlorhydrique fixé 0.1015
Acide 0/0 de chlorhydrate, 15.25.

Ces nombres forcent à doubler la formule ci-dessus déduite de l'analyse élémentaire. Le chlorhydrate devient ainsi :

$C^{24} H^{10} N^{2} Cl H$

Or, cette formule exige 15.6 0/0 d'acide chlorhydrique.

L'équivalent de la fuchsine est donc représenté par la formule $C^{24} H^{10} Az^{2} O^{2} = 198$;

3° Dans une expérience on a pris la base hydratée séchée dans le vide, et on l'a traitée par un courant de gaz chlorhydrique sec. L'excès d'acide a été expulsé par un courant d'air sec qui a desséché le chlorhydrate. Le sel ainsi obtenu était pulvérulent, de couleur jaune cannelle; l'acide chlorhydrique y a été dosé à l'état de chlorure d'argent.

Poids du chlorhydrate	0g·825
Chlorure d'argent	0 902
ou Acide chlorhydrique	0. 229

Acide chlorhydrique 0/0, 27.75

La formule du bichlorhydrate, $C^{24} H^{10} Az^2 O^2 Cl H$, demande 27.0 0/0 d'acide chlorhydrique.

La base nouvelle forme donc un chlorhydrate et un bichlorhydrate.

La formule exacte est :

	$C^{24} H^{10} Az^2 O^2$
C^{24}	144
H^{10}	10
Az^2	28
O^2	16
	198 équivalent de la base.

Cet équivalent a été vérifié encore d'une autre manière : le chlorhydrate a été transformé en chloroplatinate.

Ce composé est un sel violet très-peu soluble dans l'eau froide, soluble avec une couleur violette dans l'alcool.

Deux dosages faits sur deux préparations d'origines différentes, ont donné :

1° Chloroplatinate séché à 110° . . .	0g.176
Platine obtenu	0.043
Platine de chloroplatinate, 24.43 0/0.	
2° Chloroplatinate séché à 110° . . .	0.464
Platine obtenu	0.114
La moyenne en platine, 24.495 0/0.	

L'équivalent en chloroplatinate, calculé avec cette moyenne, est égal à 403.75.

La formule $C^{24} H^{10} Az^2 O^2, Cl H Cl Pt$ donne 404.4.

C^{24}	144
H^{10}	10
Az^2	28
O^2	16
Cl H	36.5
Cl^2	71
Pt	98.9
	404.4

et exige 24,46 pour 0/0 de platine.

La fuchsine est donc un composé chimique défini, une *base* rouge, dont tous les sels à acides incolores, à l'état hydraté ou dissous, sont colorés en rouge ou en violet ; la base hydratée est rouge ; à l'état anhydre, elle est

d'un vert très-beau, à reflet éclatant. Son équivalent, fixé par le chlorhydrate et le chloroplatinate, est représenté par la formule $C^{24} H^{10} Az^2 O^2$ et par le nombre 198.

COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE DE L'ANILINE ROUGE DE MM. LAUTH ET DEPOUILLY.

D'après M. le Dr E. JACQUEMIN (1).

« Voici les résultats analytiques auxquels je suis arrivé, en opérant sur un produit purifié avec tous les soins possibles :

I.	Poids de la matière.	0g·425
	Acide carbonique.	1.044
	Carbone.	0.28471
	En centièmes, 66.99.	
	Eau	0.237
	Hydrogène	0.02635
	En centièmes, 6.20.	
II.	Poids de la matière.	0 242
	Volume de l'azote à zéro et $H = 76^{c.m.} = 32^{cc.}78$.	
	Azote	0.04118
	En centièmes, 17.02.	

L'aniléine rouge renferme donc :

Carbone.	66.99
Hydrogène	6.20
Azote	17.02
Oxygène.	9.79
	100.00

« De ces nombres je déduis la formule $C^{36} H^{20} Az^4 O^4$. En attendant que d'autres chimistes viennent par leurs analyses confirmer ma formule, je considère ce composé comme de l'aniline triplement condensée, dans laquelle un équivalent d'hydrogène a été remplacé par un équivalent du radical Az O^4, et je propose pour l'aniléine rouge le nom de *nitrotriphénylamine*, conforme aux règles de la nomenclature. »

(1) *Sur les rouges d'aniline*, par le Dr E. Jacquemin, professeur de Chimie à l'Ecole supérieure de pharmacie de Strasbourg, Paris, 1861. Imprimerie de Simon Raçon et Cie, rue d'Erfurth, 1.

COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE CENTÉSIMALE
DES ROUGES D'ANILINE, PRÉPARÉS PAR LES PROCÉDÉS DE MM. LAUTH ET DEPOUILLY.

D'après M. E. Kopp (1).

	N° 1.	N° 2.	N° 3			N° 4			N° 5	
			a	*b*	*c*	*a'*	*b'*	*c'*	*a''*	*b''*
Carbone.......	67.55	68.09	67.47	66.69	»	67.13	67.00	»	70.09	70.06
Hydrogène.....	6.25	6.56	6.28	6.34	»	6.52	6.31	»	5.64	5.62
Azote.........	»	»	17.15	17.15	17.15	17.34	17.34	17.34	»	»
Oxygène.......	»	»	9.10	9.82	»	9.01	9.35	»	»	»

(1) Examen comparatif du rouge d'aniline de MM. Lauth et Depouilly, et de la fuchsine de MM. Renard frères et Franc.
Mémoire par M. E. Kopp. — Paris, imprimerie de Simon Raçon et Cie, 1, rue d'Erfurth (1861).

Le n° 1 est le rouge préparé par l'acide nitrique et un très-grand excès d'aniline. — Purification d'après le procédé de M. Schneider (tome I, page 425) ; séchage à 120°.

Le n° 2 est le rouge préparé avec du nitrate d'aniline presque neutre. — Purification par le procédé de M. Schneider ; séché à 120°.

Le n° 3 est le rouge pur de MM. Lauth et Depouilly. — Purification par solution dans l'alcool faible, filtration et évaporation au bain-marie ; séchage à 120° (renfermant environ 1 pour 100 de cendres ferrugineuses).

Le n° 4 est le rouge pur n° 3 dissous dans l'alcool, précipité par l'éther ; redissolution du précipité dans l'alcool concentré ; évaporation au bain-marie ; séchage à 150°.

Enfin, le n° 5 est le produit de l'extraction du rouge brut de MM. Lauth et Depouilly, par l'acide chlorhydrique faible ; évaporation, redissolution dans un peu d'eau, précipitation par du carbonate de soude, redissolution du précipité dans l'alcool faible, filtration, évaporation à siccité de la solution au bain-marie, redissolution dans l'alcool pur, filtration, évaporation à siccité ; séchage à 120° (renfermant 1/4 0/0 de cendres dont on a tenu compte dans la pesée).

La formule $C^{28} H^{20} Az^4 O^4$, exige :		La formule $C^{36} H^{20} Az^4 O^4$, exige :	
Carbone. . . .	67.86	Carbone. . . .	66.66
Hydrogène . .	5.95	Hydrogène . .	6.17
Azote	16.67	Azote	17.28
Oxygène. . . .	9.52	Oxygène. . . .	9.89
	100.00		100.00

« Les analyses des n°s 3 et 4 correspondent le mieux à la formule $C^{36} H^{20} Az^4 O^4$, qui nous paraît aussi la plus rationnelle. D'après cela, le rouge d'aniline de MM. Lauth et Depouilly consisterait en principe en 3 équivalents d'aniline, condensés en un seul :

$$3\,(C^{12} H^7 Az) = C^{36} H^{21} Az^3,$$

mais un équivalent d'hydrogène y est substitué par de la vapeur nitreuse :

$$C^{36} H^{21} Az^3 - H + Az\,O^4 = C^{36}\begin{pmatrix} H^{20} \\ Az\,O^4 \end{pmatrix} Az^3;$$

Or, $C^{36} H^{20} (Az\,O^4)\,Az^3 = C^{36} H^{20} Az^4 O^4$.

« La matière colorante serait, d'après cette manière de voir, une *trianiline mononitrée.* »

M. Scheurer-Kestner, de Thann, qui a contrôlé les analyses de M. E. Kopp, a obtenu presque exactement les mêmes nombres ci-dessus.

TABLEAU RÉSUMANT LA COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE ATTRIBUÉE AUX DIVERS ROUGES D'ANILINE,

D'après les analyses de MM. HOFMANN, E. KOPP, SCHNEIDER, BÉCHAMP, BARY, BOUTMY *et* LABOURET, SCHULTZ, *etc.*

	FUCHSINE OU ROUGE AU BICHLORURE D'ÉTAIN						AZALÉINE DE M. GERBER-KELLER	
	d'après un chimiste anonyme		d'après M. Schneider, de Mulhouse.	d'après MM. Bary, Boutmy et Labouret.	d'après M. Schultz.		d'après M. Schneider, de Mulhouse.	d'après MM. Bary, Boutmy, et Labouret.
	trouvé.	calculé.			précipitée par le sel marin	précipitée par le salpêtre		
Carbone. . .	72.573	72 727	72.9	65.06	65 98	64 23	67.08	65.36
Hydrogène. .	5 576	5.051	6 1	6.235	5 07	5.46	6.20	6.18
Azote.	13 502	14.141	10 9	13.34	12 81	12.49	17.07	16.67
Oxygène. . .	8.349	8.081	»	5.015	»	10.70	9.05	11,79
Chlore. . . .	»	»	10 1	10 110	16.32	7.12	»	»
	100.000	100.000	100.0	100.000	100.18	100.00	100 00	100.00
Formules. . .	$C^{24} H^{10} Az^2 O^2$		»	»	$C^{24} H^{13} Cl Az$	»	$C^{38} H^{20} Az^4 O^4$	»

	ANILÉINE ROUGE DE MM. LAUTH ET DEPOUILLY						ROUGE d'aniline — FUCHSINE et azaléine — d'après MM. Persoz, de Luynes et Salvetat	FUCHSINE dite oxygénée de M. Béchamp.	ROSANILINE de M. Hofmann.
	d'après M. E. Kopp.					d'après M. E. Jacquemin, de Strasbourg.			
	N° 1.	N° 2.	N° 3. Moyenne.	N° 4. Moyenne.	N° 5. Moyenne.				
Carbone. . .	67.55	68.09	67.08	67.055	70.125	66.99	70	72.73	75.12
Hydrogène.	6.25	6.56	6.31	6.415	6.63	6.20	»	6.05	6.57
Azote. . . .	»	»	17.15	17.34	»	17.02	13	14.14	13.29
Oxygène. . .	»	»	9.46	9.175	»	9.79	»	8.08	5.02
Chlore. . . .	»	»	»	»	»	»	»	»	»
	»	»	100.00	100.000	»	100.00	»	100.00	100.00
Formules. .	»	»	$C^{36} H^{20} Az^4 O^4$		»	$C^{36} H^{20} Az^4 O^4$	»	$C^{24} H^{10} Az^2 O^2$ ou $C^{24} H^{12} Az^2 O^2$	$C^{40} H^{21} Az^3 O^2$

BLEUS D'ANILINE.

Jusqu'au travail de M. Hofmann, on n'avait émis aucune théorie sérieuse pour expliquer la formation des bleus d'aniline. — On savait seulement qu'ils prenaient naissance par l'action de l'aniline sur le rouge d'aniline. La génération du bleu et du violet de rosaniline sous l'influence de l'aniline, est, d'après M. Hofmann, le résultat d'une substitution du radical phényle à une partie de l'hydrogène de la rosaniline. Comme il est facile de le constater, il se dégage beaucoup d'ammoniaque.

« M. Hofmann (1) a démontré, dit M. Schutzenberger, que le bleu qui représente le terme ultime de la réaction, n'est autre chose que de la *triphénylrosaniline* ou un de ses sels, formée d'après l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{20}\,H^{19}\,Az^3}_{\text{Rosaniline.}} + \underbrace{3\,(C^6\,H^5,\,H^2\,Az}_{\text{Aniline.}} = \underbrace{C^{20}\,H^{16}\,(C^6\,H^5)\,Az^3}_{\text{Triphénylrosaniline.}} + \underbrace{3\,Az\,H^3}_{\text{Ammoniaque.}}$$

« Dans le mémoire de M. Hofmann, la formule de la triphénylrosaniline est représentée comme suit :

$$C^{38}\,H^{33}\,Az^3\,O = C^{38}\,H^{31}\,Az^3,\ H^2\,O.$$

« Cette formule, dit ce savant, fait ressortir une relation extrêmement simple entre le bleu et le rouge d'aniline :

Rouge d'aniline. . $C^{20}\ H^{19}\,Az^3,\ H^2\ O.$ Rosaniline.

Bleu d'aniline. . . $C^{20}\begin{cases}H^{16}\\(C^6\,H^5)^3\end{cases}Az^3\,H^2\,O$ $\begin{cases}\text{Rosaniline}\\\text{triphénylique.}\end{cases}$

« La formation du bleu d'aniline est représentée par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{20}\ H^{19}\ Az^3,\ H\ Cl}_{\text{Chlorhydrate de rosaniline.}} + \underbrace{3\left(\begin{matrix}C^6\,H^5\\H^2\end{matrix}\right\}Az\right)}_{\text{Aniline.}}$$

(1) *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences*. T. 57, p. 25. — 1863.

$$= C^{20}\left(\begin{matrix}H^{16}\\(C^{6}H^{5})^{3}\end{matrix}\right)Az^{3},\ H\,Cl + 3\,(H^{3}Az)$$

Chlorhydrate de rosaniline triphénylique, ou bleu d'aniline. — Ammoniaque.

« Quant au violet qui prend naissance comme produit intermédiaire, les uns le considèrent comme un simple mélange de rouge et de bleu, les autres comme un composé *sui generis*.

« Cette dernière opinion paraît la plus fondée, et voici pourquoi : Lorsqu'on chauffe pendant 4 à 5 heures, le mélange en proportion convenable d'aniline et de sel de rosaniline (chlorhydrate, acétate) à 165 ou 180°, on obtient une masse violette. Celle-ci, épuisée par l'acide chlorhydrique dilué (1 partie acide chlorhydrique du commerce et 10 à 15 parties d'eau) et bouillant, fournit du violet soluble dans l'alcool et l'acide acétique. Il est évident que l'on doit enlever par le traitement acide, non-seulement l'excès d'aniline mais encore la rosaniline non modifiée.

« Ce violet fournit du bleu par deux voies distinctes : 1° par l'action prolongée de l'aniline, à 170° ; 2° par l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique moyennement concentré (1 partie acide chlorhydrique, 5 parties d'eau).

« En admettant comme probable que le violet est un terme de substitution phénylique moins avancé que le bleu, par exemple de la rosaniline diphénylique $C^{20}H^{17}(C^{6}H^{5})^{2}Az^{3}$ ou un sel de cette base, les phénomènes précédents s'expliquent aisément. En effet, l'aniline agit sur lui, pour donner le bleu, comme le montre l'équation suivante :

$$C^{20}H^{17}(C^{6}H^{5})^{2}Az^{3} + C^{6}H^{5},\ H^{2}Az = C^{20}H^{16}(C^{6}H^{5})^{3}Az^{3} + AzH^{3}$$

Rosaniline diphénylique, ou violet d'aniline. — Aniline. — Rosaniline triphénylique, ou bleu d'aniline.

« L'acide chlorhydrique concentré et bouillant le dédouble en rosaniline et en rosaniline triphénylique :

$$3\,(C^{20}H^{17}(C^{6}H^{5})^{2}Az^{3}) = 2\,(C^{20}H^{16}(C^{6}H^{5})^{3}Az^{3}) + C^{20}H^{19}Az^{3}$$

Violet d'aniline. — Bleu d'aniline. — Rosaniline.

« On conçoit aussi facilement que le violet peut être mélangé de plus ou moins de bleu, suivant les conditions de l'opération, et constituer ainsi les diverses variétés commerciales (violet rougeâtre, violet, violet-bleu) (1).

« D'après une communication de M. Hofmann à M. E. Kopp (2), ces diverses nuances du violet ne résultent pas de mélanges comme il est dit ci-dessus, mais sont des combinaisons rosaniliques de plus en plus phénylées. En effet M. Hofmann a isolé ces diverses combinaisons qui présentent les colorations et la composition suivantes :

Rosaniline rouge, $C^{20} H^{21} Az^{3} O$.

Rosaniline monophénylée.— Rouge violacé. . . . . $= C^{20} H^{20} (C^{6} H^{5}) Az^{3} O = C^{26} H^{25} Az^{3} O$

Rosaniline diphénylée. — Bleu violacé. $= C^{20} H^{19} (C^{6} H^{5})^{2} Az^{3} O = C^{32} H^{29} Az^{3} O$

Rosaniline triphénylée. — Bleu pur. . . $= C^{20} H^{18} (C^{6} H^{5})^{3} Az^{3} O = C^{38} H^{33} Az^{3} O$

On peut voir une belle collection de chlorhydrate de chacune de ces bases, dans la vitrine de la maison *Geigy*, de Bâle (*Exposition universelle.* — Suisse. — Classe 44 — n° 10).

« Les bleus d'aniline sont donc, d'après M. Hofmann, — « les sels d'une base incolore qui peut être obtenue parfaitement pure, en dissolvant l'un des sels, l'hydrochlorate par exemple, dans l'alcool, filtrant et laissant couler la liqueur filtrée dans de l'alcool ammoniacal. La teinte bleue foncée disparaît immédiatement et la solution légèrement rougeâtre fournit, par l'addition d'eau, la base libre sous forme d'un précipité blanc, cailleboté, qui, graduellement, acquiert une légère apparence cristalline. Desséchée dans le vide, cette matière reste incolore, ou n'acquiert qu'une faible teinte bleuâtre; à 100° elle s'agglutine et devient brune. — »

(1) M. Schutzenberger, *Traité des matières colorantes.* T. I, p. 496, 497.

(2) *Moniteur scientifique.* 1866, 226e livr., 15 mai.

« Les sels du dérivé triphénylique correspondent aux sels de rosaniline.

« La composition de l'hydrochlorate de triphénylrosaniline, que M. Nicholson prépare en Angleterre, à l'état de pureté absolue, est analogue à celle de l'hydrochlorate non acide de rosaniline.

Hydrochlorate de rosaniline. . . .	$C^{20} H^{19} Az^3, H Cl$
Hydrochlorate de rosaniline triphénylique ou de triphénylrosaniline.	$C^{20} \left\{ \begin{matrix} H^{16} \\ (C^6 H^5)^3 \end{matrix} \right\} Az^3, H Cl$

« Le chlorhydrate de triphénylrosaniline est une poudre faiblement cristalline, d'un brun bleuâtre à la température ordinaire, et brune à 100°. Il est insoluble dans l'eau et l'éther, l'alcool bouillant en dissout de petites quantités en se colorant en bleu.

« Le bleu d'aniline soumis à l'action des agents réducteurs, tels que l'hydrogène naissant, le sulfure ammonique, est converti en une substance incolore difficilement cristallisable, dont la composition correspond à la leucaniline. En effet, elle renferme $C^{38} H^{33} Az^3$.

« Les agents oxydants la font repasser au bleu.

« M. Hofmann, ayant reconnu que la substitution de 3 atomes de phényl à 3 atomes d'hydrogène dans la rosaniline fait changer la couleur en bleu, a été conduit naturellement à remplacer l'hydrogène par d'autres radicaux, tels que le méthyle, l'éthyle et l'amyle. En effet, la rosaniline est facilement attaquée par les iodures de ces radicaux ; il se produit une série de nouveaux composés qui sont évidemment des sels de triméthyltriéthyltriamylrosaniline, dont la coloration est semblable à celle du composé triphénylique. Un des résultats industriels de ces recherches a été pour M. Hofmann le violet d'éthyle qui porte son nom. (Voir, aux violets d'aniline, tome II, page 53, la préparation de cette couleur.) »

Terminons ce que nous avons à dire sur la théorie du bleu d'aniline, en rappelant que, distillant ce bleu, M. Hofmann a obtenu la *diphénylamine* dont nous avons parlé,

livre cinquième (tome I, page 266), à la suite de l'aniline, et dont un dérivé benzoïque nitré se dissout dans la soude alcoolique avec une magnifique coloration cramoisie.

Enfin, M. Hofmann, en faisant agir la toluidine sur la rosaniline, produit la *tritoluylrosaniline*, base homologue de la triphénylrosaniline, et dont les sels, comme ceux de cette dernière, sont bleus.

Ce bleu de toluidine, soumis à la distillation, donne la *phényltoluylamine*, base homologue de la diphénylamine.

En présence de ce fait, quelle serait donc la composition du *bleu de toluidine*, du *bleu de xylidine*, de M. Coupier ?

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE DU BLEU D'ALDÉHYDE.

Par M. WILLM.

Carbone..	75.88
Hydrogène.	6.44
Azote.	7.31
Oxygène.	16.37
	100.00

A propos de cette analyse du bleu d'aldéhyde, quelle peut être la théorie de sa formation ?

Faut-il ranger ce bleu (et le vert Cherpin-Usèbe) parmi les dérivés par réduction obtenus au moyen de l'action de l'aldéhyde sur la rosaniline ?

Ou bien le phénomène chimique est-il d'un autre ordre ?

« D'après les nouvelles expériences de M. Hugo Schiff à ce sujet, les aldéhydes agissent sur la rosaniline avec élimination d'eau, l'hydrogène typique étant remplacé par les résidus diatomiques des aldéhydes. C^2H^4O (al-

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse.* Novembre 1861.

Voir la préparation de ce bleu — tome I, page 457.

déhyde ordinaire) donne comme résidu $C^2 H^4$ (aldéhydène) isomère de l'hydrogène bicarboné ou éthylène.

« On peut opérer directement sur les sels de rosaniline et notamment sur l'acétate.

« L'aldéhyde œnanthique agit déjà à la température ordinaire pour donner

$$Az\left\{\begin{matrix} 2\ (C^{20} H^{16}) \\ 3\ (C^7\ H^{14}) \end{matrix}\right.$$

triœnanthylidène dirosaniline, formée d'après l'équation :

$$2\ Az^3\left\{\begin{matrix} C^{20}\ H^{16} \\ H^3 \end{matrix}\right\} + 3\ C^7 H^{14} O = 3\ H^2 O + Az^6\left\{\begin{matrix} 2\ (C^{20} H^{14}) \\ 3\ (C^7\ H^{14}) \end{matrix}\right.$$

« Malgré ces recherches, la composition des couleurs dérivées de la rosaniline sous l'influence de l'aldéhyde éthylique est encore indéterminée (1). »

VIOLETS D'ANILINE.

Dans les documents qui suivent, on verra que la formation du violet dit d'aniline (violet au chromate) a donné lieu à plusieurs théories.

1° M. Willm lui assigne la formule $C^{36} H^{17} Az^3 O^2$, qui représenterait, d'après lui, 3 molécules d'aniline ayant fixé 6 équivalents d'oxygène, avec élimination de 4 équivalents d'eau, selon l'équation suivante :

$$\underbrace{3\ (C^{12} H^7 Az)}_{\text{Aniline.}} + 6\ O = \underbrace{C^{36} H^{17} Az^3 O^2}_{\text{Aniléine.}} + 4\ H\ O$$

2° M. Scheurer-Kestner, qui a opéré sur le violet cristallisé et sur le violet amorphe, leur assigne une composition comprise entre les deux formules :

$$C^{30} H^{14} Az^2 O^2 \text{ et } C^{30} H^{14} Az^2 O^2 + H\ O$$

D'après cet habile chimiste, l'aniline, pendant sa trans-

(1) *Traité des matières colorantes* de M. Schutzenberger.

formation en violet, perdrait de l'hydrogène et les éléments de l'ammoniaque d'après l'équation suivante :

$$\underbrace{5\,(C^{12}H^{7}Az)}_{\text{Aniline.}} + O^{8} = \underbrace{2\,(C^{30}H^{14}Az^{2}O^{2})}_{\text{Violet d'aniline.}} + AzH^{3} + 4\,HO$$

3° M. Perkin, opérant comme MM. Willm et Scheurer-Kestner, sur le violet obtenu par la réaction du sulfate d'aniline sur le bichromate de potasse, considère le violet comme le sulfate d'une nouvelle base qu'il appelle *mauvéine*. (Nous avons donné à l'appendice, *note n°* 10, le travail de M. Perkin.)

M. Perkin assigne à la mauvéine la formule $C^{27}H^{24}Az^{4}$, et donne la génération de cette base par l'équation suivante :

$$\underbrace{3\,C^{7}H^{9}Az}_{\text{Toluidine}} + \underbrace{C^{6}H^{7}Az}_{\text{Aniline}} + \underbrace{O^{5}}_{\text{Oxygène}} = \underbrace{C^{27}H^{24}Az^{4}}_{\text{Mauvéine.}} + 5\,H^{2}O$$

Reste à voir si les autres violets d'aniline, signalés par MM. Kopp et Béchamp, sont les sels de la même base.

4° Enfin, M. Hofmann, comme nous l'avons vu en parlant de la constitution des bleus d'aniline, considère avec M. Kopp les violets d'aniline comme des sels de *rosaniline monophénylée* (violet-rouge), *diphénylée* (violet-bleu), c'est-à-dire de la rosaniline dans laquelle une partie de l'hydrogène a été remplacé par le radical phényl.

S'il en était ainsi, il devrait exister une relation certaine entre la formule assignée par M. Perkin à la mauvéine, et les formules des violets rouge et bleu de M. Hofmann.

Voici maintenant les documents relatifs aux recherches de MM. Willm et Scheurer-Kestner.

COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE CENTÉSIMALE DU *violet d'aniline pur*, OU *indisine*, PRÉPARÉ PAR LE PROCÉDÉ DE M. PERKIN.

D'après M. ED. WILLM (1), *préparateur de chimie à l'Ecole des sciences appliquées de Mulhouse.*

D'après M. Ed. Willm, l'*aniléine* préparée par le procédé de M. Perkin (2), ou *violet d'aniline*, ou *indisine* pure, lui a donné comme composition centésimale :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone. . .	74.87	74.28	74.54	»
Hydrogène.	5.94	5.77	5.86	»
Azote. . . .	»	»	»	13.92

Ces nombres s'accordent avec la formule $C^{36} H^{17} Az^3 O^2$, comme on peut le voir par le tableau suivant où la moyenne des expériences et les chiffres que donne la théorie sont mis en présence :

			Théorie.	Moyenne des expériences.
36 équivalents	de carbone	= 216	74.23	74.56
17 —	d'hydrogène	= 17	5.84	5.86
3 —	d'azote	= 42	14.43	13.92
2 —	d'oxygène	= 16	5.40	5.66 (par différence)
		291	100.00	100.00

(L'azote a été dosé par la chaux sodée.)

Cette formule représenterait, d'après M. Willm, 3 molé-

(1) *Société industrielle de Mulhouse.* Juillet 1860.
Répertoire de Chimie pure. Septembre 1860, p. 204.
Le mémoire de M. Ed. Willm a été récompensé d'une médaille d'argent, par la Société industrielle de Mulhouse.

(2) M. E. Kopp dit que c'est par le procédé au chlorure de chaux. — *Préparation des matières colorantes dérivées du goudron.* — *Moniteur scientifique.* T. III, 15 fév. 1861, p. 81.

cules d'aniline ayant fixé 6 éq. d'oxygène, avec élimination de 4 éq. d'eau, selon l'équation :

$$\underbrace{3\,(C^{12}H^{7}Az)}_{\text{Aniline.}} + 6\,O = \underbrace{C^{36}H^{17}Az^{3}O^{2}}_{\text{Aniléine.}} + 4\,HO$$

M. Willm n'a pas pu s'assurer si cette formule représentait réellement l'équivalent de l'aniléine, attendu qu'il n'a pu faire entrer celle-ci dans aucune combinaison stable. Dans tous les cas, dit-il, cette formule ne saurait être dédoublée.

COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE CENTÉSIMALE DU VIOLET D'ANILINE.

D'après M. Scheurer-Kestner, *de Thann* (1).

Le violet d'aniline amorphe séché à 100° et à 110° a donné en centièmes pour 6 analyses :

	I.	II.	III.
Carbone......	73.09	73.51	»
Hydrogène....	5.85	6.08	»
Azote.......	»	»	11 31
	IV.	V.	VI.
Carbone......	74.06	74.05	»
Hydrogène....	5.70	5.72	»
Azote.......	»	»	11.46

M. Scheurer-Kestner a dosé l'azote par la mesure du gaz ; la chaux sodée dégageant de l'aniline qui échappe à la combustion, et qui reste partiellement engagée dans le bouchon du tube.

C'est ce qui explique la différence entre les analyses ci-dessus et celles de M. Willm, au point de vue de l'azote.

Analyse du violet cristallisé. — Cristaux simplement lavés à l'eau et séchés au bain-marie.

(1) *Rapport sur le mémoire de M. Ed. Willm. Société industrielle de Mulhouse.* 1860, séance du 27 juin.

Carbone	67.27
Hydrogène	6.06
Azote	10 90

Produit cristallisé séché à 100° :

Carbone	73.58
Hydrogène	6.10

Produit cristallisé séché à 110° :

Carbone	74.71	74.48	»	»
Hydrogène	6.06	6.16	»	»
Azote	»	»	11.95	11.90

Le violet d'aniline est donc un corps moins azoté que l'aniline.

La formule $C^{30} H^{14} Az^{2} O^{2}$ ou un multiple, satisfait aux nombres trouvés pour le violet d'aniline cristallisé, lavé à l'eau ammoniacale et séché à 110°, comme on peut le voir par le tableau ci-après, où la moyenne des analyses est calculée.

		Calcul.	Moyenne.
C^{30}	180	75.31	74.60
H^{14}	14	5.85	6.10
Az^{2}	28	11.71	11.92
O^{2}	16	7.13	7.38 (par différence)
		100.00	100.00

Les analyses faites sur le violet amorphe et sur le violet cristallisé, séché à 100°, se trouvent comprises entre les deux formules :

$$C^{30} H^{14} Az^{2} O^{2} \text{ et } C^{30} H^{14} Az^{2} O^{2} + HO$$

Cette dernière exigeant :

C^{30}	180	72.88
H^{15}	15	6.05
Az^{2}	28	11 33
O^{3}	24	9 74
		100.00

D'après M. Scheurer-Kestner, les nombres trouvés par M. Willm pour le carbone correspondent mieux avec la formule $C^{30} H^{14} Az^{2} O^{2}$ qu'avec celle qu'il a proposée. La moyenne de ses dosages est de 74.56, et en retranchant le nombre le plus faible, cette moyenne s'élève à 74.70.

D'après l'équation suivante qui satisfait à la formule, l'aniline perdrait pendant sa transformation en matière violette, de l'hydrogène et les éléments de l'ammoniaque.

$$5(C^{12} H^{7} Az) + O^{8} = 2(C^{30} H^{14} Az^{2} O^{2}) + Az H^{3} + 4 HO$$

Cette manière de voir semblerait confirmée par le travail de M. Piria sur les *naphtionates* (1).

VERTS D'ANILINE.

Nous devons, au point de vue historique, noter ici les seules idées théoriques proposées jusqu'à ce jour sur la constitution des *verts d'aniline.*

Opinion de M. Alfraise (2) sur la constitution des verts d'aniline.

M. Alfraise prévient tout d'abord que son appréciation n'est appuyée par aucune analyse sérieuse (c'est regrettable), et que les conclusions *qu'il pense* pouvoir tirer sur la formation de cette matière colorante, ne sont déduites que de la méthode employée pour produire le vert.

« En prenant, dit-il, pour point de départ, selon les habiles travaux de M. Hofmann, que la rosaniline a pour formule :

$$\underbrace{C^{40} H^{19} N^{3}}_{\text{Rouge ou rosaniline.}} = \left\{ \begin{array}{l} C^{12} H^{5} N \\ C^{12} H^{5} N \\ C^{12} H^{5} N \end{array} \right.$$

(1) *Annales de Chimie et de Physique.* 3e série. T. 31, p. 217.

(2) *Moniteur scientifique.* T. 9, année 1867, 253e livr., p. 572.

Le violet-rouge aura dans la série éthylique :

$$\underbrace{C^{40}H^{18}(C^4H^5)^2N^3}_{\text{Violet rouge ou éthylrosaniline (?)}} = \left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^4N + C^4H^5 \\ C^{12}H^7N \\ C^{12}H^7N \end{array} \right.$$

Le violet-bleu deviendra :

$$\underbrace{C^{40}H^{17}(C^4H^5)^2N^3}_{\text{Violet-bleu ou diéthylrosaniline (?)}} = \left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^4N + C^4H^5 \\ C^{14}H^6N + C^4H^5 \\ C^{14}H^7N \end{array} \right.$$

Le bleu pur deviendra :

$$C^{40}H^{16}(C^4H^5)^3N^3 = \left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^4N + C^4H^5 \\ C^{14}H^6N + C^4H^5 \\ C^{14}H^6N + C^4H^5 \end{array} \right.$$

« En partant de ce fait, que si l'on fait de nouveau agir l'iodure d'éthyle sur le bleu, ou triéthylrosaniline, en observant la grande quantité d'iodure d'éthyle qu'il faut faire agir, on obtient le nouveau vert dit à l'iodure d'éthyle, n'est-il pas logique d'en conclure qu'il se fixe de nouveau, non pas un et deux, mais trois équivalents d'éthyle sur le bleu mis en jeu?

« La constitution du vert éthylique serait alors :

$$C^{40}H^{13}(C^4H^5)^6N^3 = \left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^3N + 2\,C^4H^5 \\ C^{14}H^5N + 2\,C^4H^5 \\ C^{14}H^5N + 2\,C^4H^5 \end{array} \right.$$

« Après avoir ainsi formulé *hypothétiquement* la constitution du vert obtenu avec le concours de l'iodure d'éthyle, nous pouvons rapprocher celle du vert à l'aldéhyde.

« Quoiqu'on soit convenu de nommer l'aldéhyde vinique du nom d'hydrure d'acétyle, elle n'en est pas moins une modification et un dérivé de l'hydrate ou de l'oxyde d'éthyle, puisqu'on l'obtient en oxydant l'alcool éthylique par l'acide chromique.

« Si donc l'aldéhyde est un dérivé oxydé de l'éthyle, *il doit être probable* que sous une double influence d'un corps réducteur et de l'affinité d'un troisième corps pour l'éthyle, l'aldéhyde se réduise, régénère de l'éthyle et se combine à ce troisième corps.

« Cette double influence se trouve *sans doute* réunie dans le mélange découvert par M. Cherpin, et breveté par M. Usèbe. L'aldéhyde, mise en présence de son affinité pour le sulfate de rosaniline et sous l'influence réductive de l'hyposulfite de soude, ou mieux de l'acide hyposulfureux, l'aldéhyde, disons-nous, passe à l'état d'éthyle et se combine à la rosaniline pour produire du vert ou *sexéthylrosaniline*.

« Voilà comment, croyons-nous, que le *vert à l'aldéhyde* et le *vert à l'iodure d'éthyle* sont un seul et même corps; et si leur nuance varie parfois, cela tient plutôt aux impuretés qui l'accompagnent qu'à leur hétérogénie »

En résumé, M. Alfraise pense que, hypothétiquement, il doit être possible, sans doute, que le vert dit d'aniline, soit la *rosaniline sexéthylée* ! — Nous le répétons, il est regrettable que M. Alfraise n'ait pas fait d'analyses sérieuses avant de formuler son opinion, il est vrai avec beaucoup de restrictions, comme on vient de le voir.

CHAPITRE II.

MÉTHODES ANALYTIQUES PROPOSÉES POUR CARACTÉRISER LES COULEURS D'ANILINE.

A la suite des couleurs d'aniline, décrites dans le livre sixième, nous avons donné leurs caractères distinctifs et leurs propriétés.

Dans ce chapitre, nous donnerons les méthodes proposées par M. Goppelsrœder et par M. le Dr. J.-J. Pohl, pour déterminer la nature d'un mélange de principes colorants dans lesquels entrent les couleurs d'aniline, et caractériser les couleurs d'aniline fixées sur les fils et tissus.

Nous terminerons ce chapitre par les diverses formules employées pour essayer les couleurs d'aniline par voie de teinture et d'impression.

MÉTHODE POUR DÉTERMINER LA NATURE D'UN MÉLANGE DE PRINCIPES COLORANTS.

Extrait du travail de M. le Dr. FRÉDÉRICH GOPPELSRŒDER (1), *professeur de chimie à l'Université de Bâle.*

Principe. — On plonge de quelques millimètres une bande de papier à filtrer blanc, dans une solution aqueuse de matières colorantes ; on voit alors la solution s'élever rapidement au-dessus du niveau du liquide, par suite de l'aspiration capillaire. — Suivant le pouvoir ascensionnel du dissolvant et du ou des corps dissous, on constate sur le papier des zones nettement séparées, qui sont formées des différents principes de la solution colorée soumise à l'essai.

C'est par cette méthode (dont le point de départ est emprunté aux observations intéressantes sur les hau-

(1) *Société industrielle de Mulhouse.* Séance du 30 octobre 1861. *Bulletin de ladite Société.* Mars 1862.

teurs différentes auxquelles peuvent s'élever divers corps en dissolution, en s'infiltrant dans les pores du papier à filtrer), que M. le Dr. Frédérich Goppelsrœder peut déceler la présence de l'acide picrique dans la fuchsine brute du commerce, et d'une matière rose dans l'azuline.

Voici comment ce chimiste procède :

Essai des fuchsines. — Dans une solution alcoolique de fuchsine pure et cristallisée, on immerge quelques millimètres d'une bande de papier à filtrer qui, par la capillarité, détermine une aspiration rapide du liquide coloré.

Au bout de quelques minutes, on observera 4 zones, la supérieure est incolore et ne renferme que de l'alcool, les 3 autres sont colorées en rouge pur de diverses nuances, depuis le rose clair jusqu'au rouge foncé presque noir, en passant par le rose foncé.

La zone la plus foncée est au milieu. Si l'on ajoute à la solution quelque peu d'acide picrique, les apparences sont toutes différentes; dans ce cas, on voit se produire 3 espèces de bandes: 1° des bandes roses et rouges foncés; 2° des bandes incolores; 3° une bande d'un beau jaune due à l'acide picrique. A mesure que la proportion d'acide picrique augmente, la zone jaune devient plus large, et la zone rouge-brune due à la fuchsine diminue.

Les fuchsines brutes du commerce se comportent tout à fait comme le mélange précédent. Toutes donnent, lorsqu'on les essaie en solution alcoolique, outre les bandes rouges, une raie jaune plus ou moins large.

Pour bien réussir ces essais, il convient d'employer une solution alcoolique concentrée de fuchsine, et de laisser le papier immergé jusqu'au moment où la fuchsine a pénétré dans le papier, en le colorant en rouge-brun foncé.

Essai de l'azuline (1). — Une bande de papier à filtrer plongée dans une solution alcoolique d'azuline, offre

(1) Nous croyons que M. Goppelsrœder veut parler du dérivé bleu de l'acide phénique.

bientôt 4 zones de couleurs différentes, à savoir, et à partir du bas : 1° une zone bleue ; 2° une zone violette ; 3° une autre rose, et une dernière incolore, ne contenant que de l'alcool pur.

La bande rose, traitée séparément par l'alcool, fournit une solution rose, tandis que la bande bleue donne une solution bleue qui teint la soie en nuances bleues plus pures que ne le fait l'azuline du commerce.

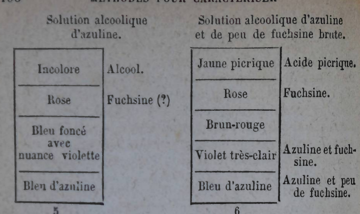
Nous extrayons du tableau joint au travail de M. Goppelsrœder, les réactions de la fuchsine et de l'azuline.

TABLEAU RÉSUMANT LES RÉACTIONS INDIQUÉES PAR M. GOPPELSRŒDER.

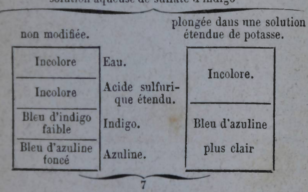
Solution aqueuse de fuchsine

cristallisée.		brute.	
Incolore	Alcool.	Jaune	Acide picrique.
Brun-rouge foncé	Fuchsine.	Orangé	Acide picrique et fuchsine.
Dorée	Idem.	Rose violacé	Fuchsine.
Rouge de fuchsine	Idem.	Rose foncé violacé	Idem.
1		2	

Solution aqueuse de fuchsine cristallisée avec traces d'acide picrique.		Solution aqueuse de fuchsine cristallisée et de beaucoup d'acide picrique.	
Incolore	Alcool.	Jaune picrique	Acide picrique.
Jaune	Acide picrique.		
Incolore	Alcool.		
Rose clair	Fuchsine.	Rouge-brun foncé	Acide picrique et fuchsine.
Brun-rouge foncé	Id.		
Rose	Id.		
3		4	



Mélange d'une solution alcoolique d'azuline et d'une solution aqueuse de sulfate d'indigo



Tous ces essais ont été faits à la température ordinaire, et, sauf le n° 4, ont duré 13 minutes.

Les rectangles représentent la partie supérieure du papier pénétré par la solution; on a laissé de côté la partie immergée.

Réaction simple et sûre propre à caractériser les couleurs d'aniline fixées sur les fils et tissus, — par M. J.-J. Pohl (1).

L'emploi des couleurs d'aniline dans la teinture et l'im-

(1) *Le Technologiste*, Novembre 1864.

pression a pris, dans ces derniers temps, un développement considérable.

Il y a quelques nuances de couleurs d'aniline qui sont si tranchées, qu'elles peuvent être reconnues immédiatement par un œil exercé; mais il en est un grand nombre d'autres, surtout dans leur application à l'impression, dont l'examen certain ne peut se faire qu'à l'aide de réactions chimiques. M. J.-J. Pohl propose l'acide chlorhydrique comme réactif propre à reconnaître les diverses couleurs d'aniline.

Parmi les couleurs de l'aniline qui sont le plus généralement employées, on compte le violet et le parme d'aniline, le dahlia, la fuchsine, la roséine, la coralline (1), le bleu d'aniline, le bleu lumière, le bleu de Lyon, l'azurine, le jaune phosphorine, le vert, le brun et le noir d'aniline.

Pour distinguer ces couleurs de toutes les autres, après qu'elles ont été fixées sur les fils ou les tissus, il suffit de faire usage de l'acide chlorhydrique fumant et pur, et d'un acide chlorhydrique qu'on étend de trois fois son volume d'eau.

On observe l'action de l'acide concentré à la température ordinaire immédiatement après l'avoir versé sur l'objet contenu dans un vase convenable en verre; puis on observe ensuite cette même action après 5 et 15 minutes, et enfin, les phénomènes qui se manifestent après la dilution de l'acide avec l'eau.

Dans l'emploi de l'acide chlorhydrique étendu, on observe l'effet immédiat après 15 minutes, et aussi, après avoir encore étendu l'acide avec de l'eau.

Les phénomènes que présentent chacune des couleurs d'aniline sont indiqués dans le tableau suivant :

(1) La coralline est un dérivé coloré de l'acide phénique et non de l'aniline.

NOMS des COULEURS FIXÉES	ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE CONCENTRÉ		
	Immédiate.	Après 5 minutes	Après 15 minutes.
VIOLET D'ANILINE.	Bleu ; la liqueur se colore en bleu.	Bleu ; la liqueur est bleue.	Bleu ; la liqueur est bleue.
DAHLIA (violet).	Brun-rouge sale passant au violet foncé ; liqueur brun-rouge.	Brun-rouge sale passant au gris ; liqueur brun-rouge.	Vert-gris ; liqueur vert-gris.
PARME D'ANILINE (violet).	Comme le dahlia.	Comme le dahlia.	Comme le dahlia.
FUCHSINE et ROSÉINE.	Violet.	Brun foncé ; liqueur brun-rouge.	Brun foncé ; liqueur brun-jaune.
CORALLINE de Wurtz.	Pas de changement.	Plus pâle, liqueur rouge groseille.	Couleur presque disparue ; liqueur fortement groseille.
BLEU D'ANILINE.	Bleu.	Vert-bleu sale ; liqueur violet très-pâle.	Vert-bleu sale foncé ; liqueur violet pâle.
BLEU DE LYON et BLEU LUMIÈRE.	Bleu.	Bleu pur ; liqueur incolore	Bleu pur ; liqueur incolore.
AZURINE de Wurtz.	Nul changement.	Bleu virant au verdâtre ; liqueur bleu pâle.	Comme après 5 minutes.
JAUNE PHOSPHORINE.	Nul changement.	Un peu plus pâle ; liqueur jaune pâle.	Plus pâle ; liqueur jaune clair.
VERT D'ANILINE.	Nul changement.	Jaune pâle passant au jaune maïs ; liqueur jaune.	Incolore ; liqueur jaune d'or.
BRUN D'ANILINE.	Changement presque nul ; liqueur brune.	Un peu plus clair ; liqueur brun foncé.	Encore plus clair ; liqueur brune.
NOIR D'ANILINE.	Nul changement.	Nul changement ; liqueur jaunâtre.	Gris d'acier foncé tournant au noir ; liqueur brun olive clair.

APRÈS DILUTION avec l'eau.	ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE ÉTENDU. Immédiate.	Après 15 minutes.	APRÈS DILUTION avec l'eau.
L'article devient violet, mais un peu plus rouge qu'à l'origine.	Violet.	Violet, mais plus rouge qu'à l'ordinaire.	Violet.
Bleu ; après quelque temps virant au violet ; liqueur bleue.	Bleu.	Gris tourterelle ; liqueur rouge-brun sale.	Violet ; liqueur bleue.
Comme le dahlia.	Comme le dahlia.	Comme le dahlia.	Comme le dahlia.
Violet.	Violet.	Violet.	Violet.
La couleur reparaît un peu.	Nul changement.	Un peu plus clair ; la liqueur groseille.	Nul changement.
Bleu.	Bleu.	Bleu virant au violet.	Bleu.
Bleu virant comme à l'origine au violet.	Nul changement.	Nul changement.	Nul changement.
Coloration primitive.	Nul changement.	Nul changement.	Nul changement.
Coloration primitive très-pâle.	Nul changement.	Un peu plus pâle.	Un peu plus pâle que la couleur primitive.
Coloration primitive.	Nul changement.	Nul changement.	Nul changement.
Coloration primitive, mais un peu plus claire.	Nul changement.	Nul changement ; liqueur blanc très-pâle.	Nul changement.
Gris d'acier foncé tournant au noir.	Nul changement.	Nul changement.	Nul changement.

Ainsi qu'il est facile de le voir, les réactions sont tellement caractérisques, qu'elles ne permettent pas de confondre les couleurs d'aniline avec les autres matières colorantes.

Il n'y a que la *coralline*, le *jaune phosphorine* et le *brun* d'aniline où un œil un peu exercé peut avoir encore quelques doutes. M. le Dr Pohl conseille alors d'employer, dans ce cas, conjointement avec l'acide chlorhydrique, l'ammoniaque concentrée comme réactif. Introduites dans ce liquide, les couleurs se comportent ainsi qu'il suit :

Avec la *coralline*, les fibres se colorent immédiatement en rouge carmin clair, il en est de même de la liqueur; au bout de 5 minutes, la couleur est notablement affaiblie, et après 15 minutes, elle est complétement disparue.

Avec le *jaune phosphorine*, le fil ou le tissu coloré devient immédiatement jaune citron pâle ; la liqueur reste néanmoins incolore ; au bout de 5 et 15 minutes, ainsi qu'après avoir étendu d'eau, les choses sont dans le même état; saturées ensuite par l'acide chlorhydrique, on voit reparaître la nuance primitive.

Avec le *brun d'aniline*, l'objet devient immédiatement jaune maïs; au bout de 15 minutes, la couleur pâlit, la liqueur offre une coloration plus intense; et après avoir étendu d'eau, il ne se manifeste pas de nouveau changement : ce n'est qu'au bout d'une heure et demie que les fibres deviennent brun bois clair.

D'après le tableau qui précède, on voit que quelques-unes des couleurs examinées présentent des réactions qui sont les mêmes ou à peu près, fait qui est un témoignage de leur identité. La circonstance, que dans ces derniers temps on a débité dans le commerce des bleus, des violets, des rouges d'aniline sous les noms les plus variés, couleurs qui ont été préparées en partie à l'aide de modifications dans les procédés, et que le fabricant lui-même considère comme différentes des couleurs d'aniline précédemment connues, doit donner à la réaction par l'acide chlorhydrique un intérêt tout particulier, même aux yeux du chimiste, en ce qu'elle permettra de recon-

naître, dans les couleurs d'aniline débitées sous les noms les plus divers, des matières identiques, ou bien des matières douées de propriétés fort différentes.

ESSAIS DES COULEURS D'ANILINE PAR VOIE DE TEINTURE ET D'IMPRESSION.

Toutes les couleurs d'aniline sont, dans les établissements de teinture et d'impression, essayées au point de vue de leur richesse et de la pureté des teintes, par des procédés de teinture ou d'impression sur coton, laine et soie.

Par la comparaison avec un type, on arrive à une conclusion assez certaine dans l'appréciation et le classement de la couleur d'aniline présentée.

Nous empruntons à l'ouvrage de M. Schutzenberger, diverses formules employées pour essayer les couleurs d'aniline.

Essai de fuchsine pour impression.

Fuchsine. . . . . 3 gram.

dans :

Eau bouillante. . . . . 1 litre.

puis on ajoute :

Gomme pilée. . . . . 200 gram.

On laisse refroidir, puis on ajoute :

Albumine sèche . . . . 300 gram.

On passe au tamis ; on imprime au rouleau sur jaconas et on vaporise.

Essai de violet d'aniline. — Première formule.
Pour impression.

On dissout :

Violet. . . . . 3 gram.

dans :

Acide acétique. . . . . 50 c. cub.

puis on ajoute :

Eau de gomme (à 500 gram. par litre). 100 gram.

puis :

Eau d'albumine (Id.) 100

On imprime des bandes au rouleau sur mousseline, on sèche, on vaporise et lave, et on compare avec un essai fait avec un violet type.

Pour teinture. — L'essai peut être essayé par voie de teinture. A cet effet, on dissout 2 grammes de pâte dans 10 cent. cub. d'alcool, et on étend d'eau de manière à former 1 litre. On prélève sur ce litre 50 cent. cub. de liquide qu'on étend d'un quart de litre, on fait bouillir et on y teint 5 gram. de laine, jusqu'à épuisement du bain. Le résultat est comparé à un échantillon type.

Deuxième formule, pour impression.

Violet	3 gram.
Alcool	10 c. cub.
Eau	10
Eau de gomme (500 gram. par litre)	100 gram.
Eau d'albumine (Id.)	150

Pour une nuance moins forte, on prend :

De la couleur précédente	50 gram.
Eau de gomme	50
Eau d'albumine	50

On passe au tamis et on imprime sur calicot, ou mieux sur mousseline. On vaporise et on lave.

Essai du violet de fuchsine.

On prend :

Violet de fuchsine	3 gram.
Alcool	100

Dissoudre au bain-marie.

De cette solution	50
Eau de gomme	250

Passer au tamis, imprimer sur laine au rouleau, vaporiser et laver.

Essai du bleu de Lyon.

On prend :

Bleu	3 gram.
Alcool	100

Dissoudre au bain-marie.

De cette solution	50
Eau de gomme	250

Passer au tamis, imprimer au rouleau sur l'eau, vaporiser et laver.

LIVRE HUITIÈME.

De l'acide phénique et de ses dérivés colorés.

CHAPITRE I.

ACIDE PHÉNIQUE ET CRÉOSOTE.

Acide phénique.

Syn.: ACIDE CARBOLIQUE (Runge).
ACIDE PHÉNIQUE (Laurent).
PHÉNOL (Gerhardt).
ALCOOL PHÉNIQUE.
HYDRATE DE PHÉNYLE (Laurent).
EAU PHÉNYLÉE (Hofmann).

Formules. — $C^{12} H^6 O^2$ (M. Dumas).

$$C^{12}H^6 O^2 = C^{12}H^5 O, HO \text{ (Gerhardt).}$$

$$C^6 H^6 O = \left.\begin{matrix} C^6 H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O \text{ (Hofmann).}$$

$$C^{12} H^5 O, H O \text{ (Pelouze et Frémy, Laurent).}$$

Composition centésimale.

	D'après MM. Pelouze et Frémy.		D'après Gerhardt (1).		D'après le Traité de M. Dumas.	
	En équivalents.	En centièmes.	En centièmes.	En centièmes.	En équivalents.	En centièmes.
Carbone 12	900.00	76.59	76.3	75.77	C^6 = 917	76.93
Hydrogène 5	62.50	5.31	6.5	6.67	H^6 = 75	6.40
Oxygène 1	100.00	8.51	17.2	17.56	O^2 = 200	16.67
Eau 1	112.50	9 59	»	»	»	»
	1175.50	100.00	100.0	100.00	1192	100.00

(1) Gerhardt, *Revue scientifique et industrielle.* T. 10, p. 211.

Historique.— L'acide phénique a été découvert en 1834, par M. Runge, dans les huiles lourdes de goudron de houille (1).

M. Runge lui donna primitivement le nom d'*acide carbolique* (voir le travail de M. Runge à l'appendice, note n° 13).

L'étude de ce corps a été reprise il y a quelques années par Laurent (2), qui a substitué au nom d'acide carbolique, qui pouvait occasionner des confusions avec l'acide *carbonique*, celui d'*acide phénique* (de phénique; qui, en grec, φαίνω, veut dire *j'éclaire*).

Gerhardt étudia aussi ce corps et lui donna le nom de *phénol*. L'acide phénique a été également étudié par MM. E. Kopp, Wœhler, Bœdeker, Berthelot, Stœdeler, Wagner, Williamson, Delbos, Berzelius, Mansfield, Bobœuf, etc.

Mode de formation. — 1° L'acide phénique se rencontre en quantité considérable dans l'huile de goudron provenant de la fabrication du gaz d'éclairage par la houille.

En parlant de la préparation de cet acide, nous indiquerons les procédés de Runge et de Laurent.

2° D'après Gerhardt (3), il se produit par le dédoublement de l'acide salycique, sous l'influence de la chaux ou de la baryte caustiques.

$$\underbrace{C^4 H^6 O^6}_{\text{Acide salycique.}} = C^2 O^4 + \underbrace{C^{12} H^6 O^2}_{\text{Acide phénique.}}$$

3° D'après M. Church (4), la benzine chlorée ou chlorure de phényle $C^6 H^5 Cl$, obtenue par l'action d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide chlorhydrique sur la benzine, se décompose par une solution de potasse, et donne de l'acide phénique.

4° D'après M. E. Kopp, cet acide se forme aussi dans la distillation sèche du benjoin.

5° D'après M. Wœhler, il se trouvait aussi dans les pro-

(1) Runge (1834), *Ann. de Poggendorf*. T. 32, p. 308.
(2) Laurent, *Ann. de Chimie et de Phys*. 3e série. T. 3, p. 195.
(3) *Revue scientifique*. T. 10, p. 210.
(4) *Journal of the Chemical Society*. 2e série. T. 1, p. 76.

duits de la distillation de la résine du *Xanthorrhœa hastilis*, dite gomme jaune. — Pour le même chimiste, c'est à l'acide phénique que le castoreum doit son odeur particulière.

6° D'après M. Bœdeker, il se produit aussi par la distillation sèche du chromate de pélosine.

7° M. Berthelot l'a trouvé parmi les produits qu'on obtient en faisant passer de l'alcool ou de l'acide acétique dans un tube chauffé au rouge.

8° D'après M. Stœdeler (1), les urines de vache, de cheval et d'homme renferment également des quantités sensibles d'acide phénique.

9° Enfin, la créosote du commerce est souvent presque entièrement composée d'acide phénique.

Caractères et propriétés de l'acide phénique pur. — L'acide phénique est solide, incolore, cristallisé en longues aiguilles qui appartiennent probablement, dit Gerhardt, au système rhombique. Il présente une odeur de fumée, comme la créosote du goudron de bois. Sa saveur est brûlante et caustique ; il attaque la peau des gencives et produit sur la peau des taches brunes et blanches.

Sa densité est de 1.065 à +18°.

La moindre trace d'humidité liquéfie les cristaux.

Il entre en fusion vers 34 à 35°, et bout entre 187° et 188°.

Une fois liquéfié, il se maintient tel à une température bien inférieure à celle de sa fusion, surtout s'il n'est pas tout-à-fait anhydre ; mais en le refroidissant et en y ajoutant quelques cristaux d'acide, on détermine sa solidification partielle (2).

L'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions. Il se dissout également très-bien dans l'acide acétique concentré et dans les huiles de goudron.

Il fait sur le papier des taches grasses qui disparaissent peu à peu.

Il est sensiblement soluble dans l'eau pure ; 100 par-

(1) *Ann. der chem. und pharm.* Tomes 67, p. 360, et 77, p. 17.
(2) Williamson, *Ann. de chim. et de phys.* 3e série. T. 41, p. 491.

ties d'eau en dissolvent 3.26 à + 20°; réciproquement, l'acide phénique dissout de l'eau. — L'eau chargée de sel en dissout beaucoup moins; aussi peut-on le séparer en grande partie de ses solutions aqueuses, en ajoutant du chlorure de calcium, par exemple.

L'acide phénique doit être considéré comme un acide très-faible; il ne rougit pas le papier de tournesol et dissout les carbonates alcalins sans déplacer l'acide carbonique.

Il existe cependant des combinaisons de l'acide phénique avec les bases. On connaît un phénate de potasse ayant pour formule $KO.C^{12}H^5O$; le phénate de baryte est représenté par la formule $BaO.C^{12}H^5O,3HO$. On a signalé également des combinaisons cristallines d'acide phénique avec la chaux et l'oxyde de plomb.

Lorsqu'on chauffe pendant longtemps à 300° le phénate d'ammoniaque dans un tube scellé à la lampe, il se produit de l'aniline.

$$\underbrace{AzH^3, HO, C^{12}H^5O}_{\text{Phénate d'ammoniaque}} = \underbrace{C^{12}H^7Az}_{\text{Aniline}} + \underbrace{2HO}_{\text{Eau.}}$$

L'acide phénique réduit l'acide plombique, l'oxyde de mercure, l'azotate d'argent. Il coagule l'albumine, détruit les membranes muqueuses, enlève l'odeur fétide des viandes gâtées et prévient la putréfaction. Il paraît vénéneux.

Il dissout le soufre, l'iode, l'indigo, les résines et beaucoup d'autres matières organiques riches en carbone.

Quand on plonge dans la solution phénique un copeau de pin, et qu'on trempe ensuite celui-ci dans l'acide chlorhydrique ou nitrique, le bois se colore en bleu par la dessiccation à l'air. — D'après M. Wagner, cette réaction n'offre rien de caractéristique, car le bois de pin, simplement humecté d'acide chlorhydrique et exposé ensuite au soleil, se colore bien souvent en bleu, en violet ou en vert.

Action des métalloïdes. — Le chlore et le brome attaquent l'acide phénique en donnant différents dérivés par

substitution. Le perchlorure de phosphore transforme l'acide phénique en chlorure de phényle. Le chlorure de benzoïle le convertit en benzoate de phényle.

Action des acides. — L'acide phénique peut être distillé sur l'acide phosphorique fondu sans subir d'altération.

L'acide sulfurique concentré le dissout avec dégagement de chaleur et sans se colorer, en produisant de l'acide phénylsulfurique.

L'acide nitrique concentré l'attaque avec une violence extrême et le convertit en acide picrique; une réaction moins énergique produit de l'acide nitrophénique ou binitrophénique.

L'acide chromique aqueux colore immédiatement en noir l'acide phénique.

Un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse convertit l'acide phénique d'abord en acide trichlorophénique, puis en perchloroquinone ou chloranile.

MM. Laurent et Delbos, en traitant l'acide phénique successivement par le chlore et l'acide azotique, ont obtenu un acide particulier, l'*acide phénique nitrobichloré.*

Action des métaux alcalins et des bases alcalines. — Le potassium attaque d'abord lentement l'acide phénique; à l'aide d'une douce chaleur, l'action devient plus rapide; il se dégage alors de l'hydrogène, et l'on obtient du phénate de potasse cristallisé en aiguilles.

La potasse solide se combine également avec l'acide phénique en produisant ce sel. La potasse liquide dissout l'acide phénique.

L'ammoniaque liquide ne dissout pas cet acide, mais celui-ci absorbe l'ammoniaque gazeuse. Nous avons dit que le phénate d'ammoniaque chauffé sous pression se dédoublait en aniline et en eau.

On peut distiller l'acide phénique sur un excès de potasse, de chaux ou de baryte caustiques, sans qu'il y ait décomposition.

Constitution du phénol. — L'acide phénique ou phénol, qu'on a considéré tantôt comme acide, tantôt comme neu-

tre, et se rapprochant des alcools par ses propriétés, a une constitution intimement liée à celle de l'aniline.

En effet, les chimistes admettent dans ces deux substances la présence du même radical *phényl* (C^6H^5), le phénol étant de l'*eau phénylée*, et l'aniline (phénylamine) de l'*ammoniaque phénylée*.

$$\text{Phénol} \ldots\ldots\ldots \quad C^6H^6O = \left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

$$\text{Aniline} \ldots\ldots\ldots \quad C^6H^7Az = \left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az$$

L'acide phénique, dit M. Schutzenberger, présente, par rapport à l'aniline et à la benzine, les mêmes rapports de composition que l'eau vis-à-vis de l'ammoniaque et de l'hydrogène, ou que l'alcool de bois vis-à-vis de la méthylamine et de l'hydrogène bicarboné.

Ce rapport de parenté laisse prévoir la possibilité de passer de l'un de ces composés à l'autre par des réactions nettes.

En effet, on sait déjà que l'aniline traitée par l'acide azoteux donne de l'acide phénique; — et que réciproquement, l'acide phénique saturé d'ammoniaque gazeuse et chauffé dans un tube fermé à 300°, donne de l'aniline.

Il n'est donc pas étonnant de voir l'acide phénique se prêter, jusqu'à un certain point, comme l'aniline, à la génération de matières colorantes.

Cette tendance à donner naissance à des matières colorantes, qui caractérise tous les membres de la série phénilique, sans aucune exception, est un fait du plus haut intérêt, tant pour sa portée philosophique que pour son importance industrielle.

Passons maintenant à la préparation et fabrication de l'acide phénique.

Fabrication de l'acide phénique.

Procédé de M. Runge (1834). « On obtient cet acide (l'acide carbolique), en agitant fréquemment ensemble 12 parties d'huile de houille, 2 parties de chaux et 50 par-

ties d'eau. La chaux s'empare de l'acide carbolique, qu'on lui enlève par l'acide hydrochlorique. Il se dépose dans le liquide sous forme d'une huile brune; on la lave à l'eau, et on la soumet à une nouvelle distillation. On termine cette dernière, quand environ 1/3 de l'huile est passé. Le produit est de l'acide carbolique passablement pur, et le résidu dans la cornue contient d'autres huiles. »

Pour purifier l'acide carbolique, Runge indique le procédé suivant, rapporté par Berzelius :

« On mêle au produit une quantité d'eau suffisante pour dissoudre l'huile, et on précipite cette solution par l'acétate de plomb basique. Le précipité obtenu est cailloteux, de l'apparence du chlorure d'argent; c'est du carbolate de plomb basique. On le lave à l'eau et le distille avec autant d'acide sulfurique étendu d'un peu d'eau, qu'exige l'oxyde de plomb. D'abord, on obtient un mélange laiteux d'acide carbolique et d'eau, et ensuite l'acide carbolique en gouttes onctueuses, que l'on recueille à part. »

On peut se passer du traitement à l'acétate de plomb; alors « on distille de rechef avec de l'eau, le premier tiers cité plus haut, et le rectifie ensuite par addition de 5 0/0 d'hydrate de potasse.

« Il passe d'abord un mélange laiteux d'acide carbolique et d'eau, et à la fin de l'acide carbolique pur, que l'on rassemble à part. » (*Voir à l'Appendice, la note* n° 13.)

FABRICATION INDUSTRIELLE DE L'ACIDE PHÉNIQUE. — 1840-1842.

Voici ce qu'on lit dans le « Rapport de M. Hofmann sur les produits chimiques industriels (classe II, section A) de l'Exposition internationale de Londres, en 1862.

« Le phénol fut produit, pour la première fois, sur une échelle industrielle, par feu le docteur Ernest Sell, chimiste-manufacturier allemand, très-distingué par ses connaissances et prédilections scientifiques. Le docteur Sell substitua l'usage du phénol — dont la nature bien définie permet de l'obtenir toujours d'une forme et d'une

qualité uniformes, — à celui de la créosote, de composition si variable.

« La fabrication de la créosote du goudron de houille fut pratiquée sur une assez large échelle par le docteur Sell, dans son usine d'Offenbach, sur le Mein : le rapporteur (M. Hofmann), qui avait été assez heureux de pouvoir rassembler, sous les auspices du docteur Sell, les matériaux pour ses recherches sur les bases du goudron de houille, avait vu à l'usine, il y a déjà vingt années de cela, des quintaux de phénol aussi blanc et aussi bien cristallisé que les échantillons qui ont excité l'admiration des visiteurs de l'Exposition actuelle. » (Celle de Londres de 1862.)

Procédé de M. Charles Blackford Mansfield.

Extrait de sa patente anglaise (1), du 11 novembre 1847.— N° 11,960.

Page 3. — « Il est reconnu par les chimistes que les huiles de goudron de houille contiennent une certaine quantité de matières huileuses, les unes sont acides et ont reçu des noms tels que : *acide carbolique* (ou phénique), *acide rosolique*, etc... »

Pages 13 et 14. — « Le camphole, mélange de cumole et de cyanole, est généralement mélangé de créosote, dont le point d'ébullition est 200° C. »

Page 20. — « On trouve également dans l'huile brute de goudron de houille, certaines huiles acides, telles que la créosote et les acides rosolique et carbolique (ou phénique), que l'on rencontre principalement dans les parties les moins volatiles de l'huile; ces acides peuvent être séparés de l'huile à l'aide d'un traitement *par les alcalis caustiques.* »

Page 27. — « Le camphole, que l'on obtient par la rectification des dernières portions de l'huile légère et des premières de l'huile lourde du goudron de houille, est épuré d'une manière différente (que le toluol), puisque,

(1) Cette patente a été traduite *en entier*, en 1848, dans un journal français, le *Technologiste.*

premièrement, il contient une grande quantité de créosote et d'autres substances acides... Je mets le camphole brut avec environ le quart de son volume d'une solution de potasse caustique ou de *soude* caustique, d'une densité d'environ 1.150, ou avec pareille quantité d'une solution d'hydrate de chaux, avec un excès de chaux nouvellement éteinte, etc... Les carbonates de soude et de potasse peuvent être employés, mais ils n'agissent pas aussi parfaitement que les alcalis caustiques ou la chaux pour *enlever les substances acides* et oxyder les autres impuretés. »

Procédé de A. Laurent (1). — « On fractionne les huiles provenant de la distillation du goudron, et l'on recueille à part les portions qui bouillent entre 150 et 200°. On y verse ensuite une solution de potasse caustique saturée à chaud, ainsi que de la potasse en poudre. Aussitôt l'huile se prend en une masse blanche et cristalline; on en décante les parties liquides, et l'on dissout dans l'eau la partie solide. Il se produit ainsi deux couches, l'une légère et huileuse, l'autre plus pesante et aqueuse. On sépare celle-ci, et on la neutralise par l'acide chlorhydrique; une nouvelle huile est alors mise en liberté. Après l'avoir mise en digestion avec le chlorure de calcium, on la soumet à la distillation, et on la refroidit fort lentement, de manière à la solidifier en partie et à obtenir de gros cristaux. On conserve ceux-ci à l'abri du contact de l'air. »

Procédé de M. Bobœuf. — Brevet du 17 *mars* 1856. — Ce procédé consiste, dit M. Bobœuf, « à traiter immédiatement par les alcalis caustiques concentrés (potasse ou soude à 36 degrés), *toute la masse des huiles* provenant d'une distillation de goudron de houille, ou une partie seulement, mais sans aucun fractionnement préalable.

« Par ce moyen, ajoute M. Bobœuf, je m'emparais aussitôt, comme je viens de le dire, non-seulement de *tout l'acique phénique* que contenaient ces huiles (et non pas seulement de l'acide en dissolution dans les huiles distil-

(1) Gerhardt, *Traité de Chimie organique*. T. 3, p. 16.

lant entre 150 et 200° de chaleur), mais en outre *de toutes les autres huiles analogues ou homologues de l'acide phénique* solubles dans les alcalis, et qui, comme ce dernier, se transformaient en matières tinctoriales sous l'influence de l'acide nitrique, ce qui *décuplait* la quantité de matières colorantes (1). »

Nous laissons à nos lecteurs le soin de juger de la nouveauté des procédés de M. Bobœuf, en présence des procédés formulés en 1847 par Mansfield.

Quant aux applications de l'acide phénique et des phénates à l'hygiène, à la thérapeutique, à l'industrie et à l'agriculture, applications brevetées *comme nouvelles*, par M. Bobœuf, le 15 juillet, le 24 août 1857 et le 14 juillet 1858, nous renvoyons nos lecteurs : 1° à la lecture faite par M. Crace-Calvert, le 22 novembre 1854, à la Société des Arts de Londres. — (Voir le Journal de la Société, vol. III, p. 105 ; — 2° à la Conférence faite à la Société d'encouragement de Paris, sur l'acide phénique, par le même savant — (*Moniteur Scientifique*, t. 9, 1867, 253e liv., p. 584); — et 3° à la patente anglaise du 20 janvier 1854, n° 142, de MM. Smith et Mac-Dougall.

Ces deux documents, publiés depuis 1854, renferment la plus grande partie des applications de l'acide phénique, brevetées par M. Bobœuf, en 1857 et 1858.

Procédé de M. E. Kopp. — 1860. — Ce chimiste a proposé la marche suivante, qui paraît très-économique, pour la préparation de l'acide phénique (2).

Les liqueurs acides (sulfuriques) provenant de l'épuration des huiles de goudron (voir livre V, préparation de l'aniline, procédé E. Kopp, tome I, p. 298), ainsi que les liqueurs alcalines (sodiques), sont mises à part, et mélangées dans des proportions telles, qu'il puisse se former du bisulfate de soude retenant en solution les alcaloïdes;

(1) *De l'acide phénique, de ses solutions aqueuses et du phénol sodique*, par M. P.-A.-F. Bobœuf, 2e édition, — Paris, librairie du *Petit Journal*.

(2) E. Kopp, *Moniteur scientifique*. T. II, 86e liv., 15 juillet 1860, p. 823 et suiv.

tandis que l'acide phénique se sépare sous forme d'une huile brune qu'on rectifie. Par le refroidissement de l'eau-mère, il se dépose une abondante cristallisation de bisulfate de soude, les sulfates à bases d'alcalis huileux (aniline, toluidine, etc.) restant en solution.

On n'a, ainsi, d'autres frais dans la préparation de l'acide phénique que ceux qui résultent du traitement nécessaire pour l'épuration des huiles de goudron.

Autre procédé d'extraction de l'acide phénique. — On agite assez de temps l'huile de houille distillée entre 150 et 200°, avec une lessive de soude caustique, et en laissant reposer, la couche inférieure se composera d'une solution de phénate de soude. Ce dernier pourra même cristalliser si la proportion d'acide phénique, par rapport à la soude, est assez considérable, et si la lessive est assez concentrée.

On soutire par un robinet la couche aqueuse et on ajoute de l'eau; de cette manière, les hydrocarbures liquides emprisonnés ou émulsionnés dans le magma cristallin viennent surnager et peuvent être complétement éliminés par une nouvelle décantation.

La solution alcaline est saturée par l'acide chlorhydrique; l'acide phénique, peu soluble dans une eau chargée de sel, vient surnager sous forme d'une couche huileuse, que l'on purifie par distillation, en recueillant ce qui passe entre 185 et 190°.

Les premières parties sont aqueuses et doivent rentrer dans le courant de la fabrication. Par un refroidissement convenable, on détermine la cristallisation de l'acide phénique, dont les cristaux sont égouttés et conservés à l'abri de l'humidité.

On peut aussi faire bouillir et agiter l'huile de goudron avec un lait de chaux, décanter les huiles après repos, saturer la partie aqueuse par l'acide chlorhydrique et purifier l'acide phénique par distillation (1).

(1) Schutzenberger, *Traité des matières colorantes.* T. II, p. 4 et 5.

FABRICATION ÉCONOMIQUE DE L'ACIDE PHÉNIQUE.

Procédé de M. Hugo Müller (1).

On peut, d'après M. Hugo Müller, abréger beaucoup la préparation de l'acide phénique par voie de distillation fractionnée, quand on fait précéder chaque distillation d'une précipitation ou d'une saturation fractionnées de l'acide phénique brut.

Par le traitement du goudron de houille par la soude caustique ou un lait de chaux, ou bien par un mélange des deux en solution dans l'eau, on obtient, outre l'acide phénique, quelques autres corps d'une oxydation facile et qui se colorent en brun, et, en outre, surtout quand la solution est assez concentrée, une quantité assez notable de naphtaline, parce qu'une solution alcaline concentrée d'acide phénique dissout la naphtaline et autres substances neutres analogues qui, par elles-mêmes, sont insolubles dans l'eau. — On étend alors avec l'eau jusqu'à ce qu'une nouvelle addition de ce liquide ne provoque pas de nouvelle élimination de naphtaline, on verse la liqueur qui se colore promptement en brun, en agitant fréquemment dans des vases plats qu'on laisse exposés plusieurs jours à l'air, on filtre la solution brune, on dose sur une quantité déterminée la proportion de l'acide phénique, de l'alcool cressylique, etc., qu'elle contient, et on règle ainsi la quantité totale d'acide nécessaire à la précipitation.

Si, maintenant, on ajoute de 1/6 à 1/8 de l'acide calculé en agitant toujours fortement, on précipite la substance résineuse modifiée par l'action de l'air, mélangée à plus ou moins d'acide phénique, d'alcool cressylique, d'alcool xylique, etc. Une deuxième addition d'acide précipite principalement l'alcool cressylique, et après quelques essais, on réussit ordinairement à régler l'opération de manière à obtenir, par une troisième et dernière précipitation, de l'acide phénique presque pur qui cristallise après une nouvelle distillation.

(1) *Le Technologiste*. Juin 1866.

Pour éliminer l'eau, dont une quantité même faible s'oppose à la cristallisation de l'acide phénique, on fait passer un courant d'air sec à travers cet acide chauffé presque jusqu'à l'ébullition.

L'acide phénique brut provenant du raffinage des goudrons et qu'on trouve dans le commerce, peut être amené à l'état de pureté par plusieurs traitements successifs avec des quantités correspondantes de soude caustique, etc. On fait précéder la précipitation d'une dilution avec l'eau et d'une exposition à l'air. Même pour la préparation de l'acide picrique, il convient d'employer un acide phénique assez pur, parce que les impuretés exigent une dépense inutile en acide azotique.

L'acide phénique est ordinairement accompagné d'une substance d'une odeur désagréable qui lui ressemble beaucoup par ses propriétés, et qui, d'après les recherches de M. Müller, serait une combinaison sulfurée de phényle (cressyle?) qu'on peut éliminer de l'acide phénique par une distillation sur une légère quantité d'oxyde de plomb.

On le voit, la fabrication de l'acide phénique n'est ni longue ni dispendieuse, surtout par le procédé de M. E. Kopp, — aussi se trouve-t-il aujourd'hui dans le commerce à des prix très-modérés (4 à 5 francs le kilog. cristallisé).

FABRICATION DE L'ACIDE PHÉNIQUE.

Procédé de MM. MULLER *et* CIE, *fabricants de produits chimiques à Bâle* (1).

(Brevet du 14 janvier 1863. — N° 57,050).

MM. Muller et Cie préparent l'acide phénique en faisant d'abord refroidir à zéro les huiles de houille débarrassées préalablement de la benzine par la distillation.

Ainsi refroidies, ces huiles lourdes laissent déposer la naphtaline.

(1) Elisant domicile à Paris, chez MM. Mennons et Pelescheff, 24, rue de Dunkerque.

La partie surnageant le dépôt de naphtaline est soutirée, puis traitée par 6 à 7 0/0 de chaux mise sous forme de lait de chaux. Il se forme deux couches : la couche inférieure est une solution de phénate de chaux que l'on soutire, et que l'on décompose par l'acide chlorhydrique. Le produit huileux qui surnage la solution de chlorure de calcium formé, est de l'acide phénique qu'on purifie par distillation. Le produit distillé cristallise facilement.

Créosote.

La substance vendue dans le commerce sous le nom de *créosote* n'est souvent que de l'acide phénique plus ou moins impur ; mais la véritable créosote, extraite du goudron de bois en 1832 par M. Reichenbach (1), est un corps parfaitement distinct et ne présentant pas tous les caractères de l'acide phénique.

C'est à la véritable créosote que le vinaigre de bois brut, l'eau de goudron, la suie, la fumée de bois doivent leurs propriétés antiseptiques, — de là le nom de créosote (du grec κρεας, chair, et σώζω, je conserve).

L'étude de cette substance a été aussi faite par MM. Ettling (2), Laurent (3), Deville (4), Gorup-Besanez (5), Voelckel (6), E. Simon (7), Huebschmann (8), Koene (9), Krueger (10), Buchner (11), Cozzi (12), Staedler (13), Marx (14).

(1) Reichenbach (1832), *Journ. f. chem. und phys., V. Schweigger.* T. 66, p. 301 et 345. — T. 67, p. 1 et 57. — T. 68, p. 352.
(2) Ettling, *Ann. der chem. und pharmacie.* T. 6, p. 209, et *Ann. de chim. et de phys.* T. 63.
(3) Laurent, *Compt.-rend. de l'Acad.* T. 9, p. 124, et t. 19, p. 574.
(4) Deville, *Idem.* T. 19, p. 134, et *Ann. de chimie et de phys.* 3e série. T. 12, p. 228.
(5) Gorup-Besanez, *Ann. der chem. u. pharm.* T. 78, p. 231, et t. 86, p. 223.
(6) Voelckel, *Idem.* T. 86, p. 93, et t. 87, p. 306.
(7) E. Simon, *Ann. de Poggend.* T. 32, p. 119.
(8) Huebschmann, *Ann. der chem. u. pharm.* T. 11, p. 40.
(9) Koene, *Idem.* T. 16, p. 63.
(10) Krueger, *Repert. f. d. Pharmac. u. Buchner.* T. 47, p. 273.
(11) Buchner, *Idem.* T. 49, p. 84.
(12) Cozzi, *Idem.* T. 55, p. 69.
(13) Staedler, *Ann. der chem. u. pharm.* T. 67, p. 25.
(14) Marx, *Journ. fur Pract. Chemie.* T. III, p. 244.

CRÉOSOTE. — Syn. *Kréosote.* (Reichenbach.)

Formules. — $C^{26} H^{16} O^{4}$ (M. Gorup-Besanez).
$C^{24} H^{14} O^{5}$ (M. Voelckel).
$C^{28} H^{16} O^{4}$ (M. Deville).
$C^{24} H^{14} O^{4}$ (M. Staedler).

Composition centésimale.

L'analyse de la créosote a donné aux chimistes suivants, les résultats ci-après :

	Reichenbach.		Ettling.			Gorup-Besanez.				Deville.			Woelckel.		
Carbone. . .	72.92	72.28	75.65	75.72	74.53	75.32	75.72	74.78	74.68	72.30	72.54	72.92	72.48	72.53	72.35
Hydrogène.	8.16	8.15	7.78	7.80	7.87	7.84	7.94	7.98	7.24	7.60	7.60	8.16	7.04	7.10	7.16
Oxygène. . .	19.92	19.57	16.57	16.48	17.60	16.84	16.34	17.24	17.48	20.10	19.86	19.92	20.48	20.37	20.49
	101.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

EXTRACTION DE LA CRÉOSOTE. — *Méthode de M.* REICHENBACH *simplifiée par M.* E. SIMON (1).

« On remplit un appareil distillatoire de cuivre d'une capacité de 80 quartes berlinoises (4950 pouces cubes de Paris) de goudron de bois dur, jusqu'au tiers, et on distille. Les substances les plus volatiles qui ne contiennent pas de créosote, et sont ainsi sans usage, passent les premières; mais lorsque, par un chauffage plus vif, on obtient un liquide très-acide, qui se trouble par l'addition de l'eau, et sépare de l'huile, on rassemble tout ce qui distille et on continue l'opération jusqu'à ce qu'on remarque que des parties sont projetées dans l'appareil; on arrête alors. On sature presque complétement la liqueur acide distillée par la potasse, et on la reporte dans l'appareil nettoyé, qu'on remplit maintenant d'eau jusqu'à moitié, et on distille de nouveau. Il passe d'abord une huile, flottant sur l'eau, composée en majeure partie d'eupione. On met cette huile à part; mais dès que l'huile qui distille commence à tomber au fond de l'eau, elle contient de la kréosote, et on la recueille. On rejette de temps en temps dans l'appareil l'eau qui est distillée, et on continue l'opération tant qu'il arrive de l'huile. On dissout le liquide oléagineux dans une dissolution de potasse de 1.120 de densité; ce qui ne s'y dissout pas est de l'eupione qu'on sépare. Une quantité considérable de cette substance s'est pourtant dissoute dans la dissolution contenant la kréosote combinée avec la potasse; pour en séparer la plus grande partie, il suffit de chauffer dans une cornue la dissolution étendue de 1 vol. ou de 1 vol. 1/4 d'eau, et d'y ajouter de temps en temps de l'eau pure, tant que l'eau qui distille contient encore de l'eupione. Lorsque cela a cessé, on verse dans l'appareil juste assez d'acide sulfurique pour saturer 1/3 de la potasse employée, et on continue la distillation. La kréosote passe maintenant, les premières portions contiennent encore de l'eupione, mais ensuite elle arrive pure. Elle doit

(1) *Annuaire des Sciences chimiques* de Berzelius. 1837, p. 235.

alors se dissoudre dans 6 à 8 parties de potasse caustique, sans que la solution soit troublée par l'eau, en quelque quantité qu'on ajoute cette dernière à la combinaison de kréosote restée dans l'appareil; on verse de l'acide sulfurique en léger excès, et on distille de nouveau. On reverse de temps en temps l'eau qui s'est condensée, et lorsqu'elle ne passe plus accompagnée d'huile, l'opération est terminée. On redistille la kréosote obtenue avec l'eau qui l'a accompagnée, et qu'on rend de temps en temps à la cornue. Le produit qu'on obtient maintenant est incolore; mais il contient en dissolution beaucoup d'eau dont on le sépare, par une rectification, dans une cornue en verre. L'eau distille en premier, ensuite vient la kréosote, qu'on conduit dans un récipient bien sec, après avoir essuyé soigneusement le col de la cornue. Si elle se colore en rouge à l'air, au bout de quelque temps, il suffit de la distiller de rechef, et elle se conserve alors sans altération. »

Procédé indiqué par Gerhardt (1). — Pour préparer la créosote, dit Gerhardt, on distille dans des cornues de fonte le goudron provenant de la distillation du bois, jusqu'à ce que le résidu ait la consistance de la poix noire; si l'on poussait trop loin la distillation, le résidu, en se carbonisant, donnerait des produits empyreumatiques qui entraveraient la purification de la matière. La liqueur recueillie dans les récipients contient de l'huile et de l'eau acide; on rejette celle-ci, et on soumet l'huile à une nouvelle distillation, en ne recueillant que les parties plus pesantes que l'eau. Celles-ci renferment le plus de créosote; on les lave avec du carbonate de soude, et on les soumet à la rectification dans une cornue de verre; on rejette encore les parties les plus légères que l'eau qui passent à la distillation. Ensuite on fait dissoudre l'huile pesante dans une solution de potasse caustique d'une densité de 1.12. La réaction s'opère avec dégagement de chaleur, et la potasse dissout toute la créosote, tandis que les huiles hydrocarburées restent en grande

(1) *Traité de chimie organique.* T. III, p. 18, 19.

partie à l'état insoluble. Après avoir décanté ces dernières, on verse la solution alcaline dans une capsule ouverte, et on porte lentement à l'ébullition ; ceci a pour but de résinifier, par absorption de l'oxygène, une matière étrangère dissoute dans la potasse ; après le refroidissement du mélange, on y ajoute de l'acide sulfurique étendu, qui met la créosote en liberté. Celle-ci n'est pas encore entièrement pure : il faut, pour l'avoir dans cet état, la distiller à plusieurs reprises avec de l'eau légèrement alcaline, la reprendre par de la potasse concentrée, enlever les parties huileuses insolubles, décomposer la solution alcaline par l'acide sulfurique étendu, rectifier par la distillation avec de l'eau, la créosote mise en liberté, et répéter ces opérations jusqu'à ce que la matière se dissolve dans la potasse sans laisser de matière huileuse. Finalement on distille la créosote seule, en rejetant les premières portions, qui sont aqueuses, et en recueillant l'huile qui bout d'une manière constante à 203°. On dessèche cette huile sur du chlorure de calcium. »

Caractères et propriétés de la créosote. — La créosote pure se présente sous la forme d'une huile incolore, transparente, douée d'un fort pouvoir réfringent. Son odeur est désagréable, pénétrante, semblable à celle de la viande fumée.

Sa saveur est brûlante et caustique comme celle de l'acide phénique.

Sa densité est de 1.037 à 20° d'après Reichenbach ; 1.040 à 11°5 d'après Gorup-Besanez ; de 1.076 à 15°5 d'après Voelckel. — La créosote ne conduit pas l'électricité.

Elle ne se congèle pas par un froid de — 27° C. Elle bout à 203° d'après Reichenbach — ; entre 203°5 et 208°, d'après Gorup, et distille en plus grande partie sans altération. — A l'état de pureté, elle ne se colore pas à l'air. La créosote brûle avec une flamme fuligineuse. Elle est peu soluble dans l'eau ; elle se mêle en toutes proportions avec l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, le naphte, l'éther acétique. Elle dissout, surtout à chaud, le phosphore, le soufre, le sélénium, les acides oxalique, tar-

trique, citrique, benzoïque, stéarique, les matières grasses, les résines et les matières colorantes.

La créosote forme avec la cochenille une dissolution rouge jaunâtre, rouge foncé avec le sang-dragon, rouge avec le santal rouge, jaune pâle avec le santal citrin, pourpre foncé avec l'orseille, jaune avec la garance, jaune d'or avec le safran. — Elle dissout à chaud l'indigo qui se précipite par une addition d'alcool et de l'eau.

Elle dissout à peine le caoutchouc même à chaud.

Selon Voelckel, la créosote pure se dissout en toutes proportions dans l'acide acétique de 1.070 de densité.

Action des acides. — La créosote est peu soluble dans l'acide chlorhydrique.

L'acide sulfurique concentré se mêle avec elle en s'échauffant légèrement, et en donnant une liqueur *pourpre*; celle-ci, étant étendue d'eau et saturée par le carbonate de baryte, donne un sel soluble qui se décompose déjà pendant l'évaporation.

L'acide nitrique concentré attaque énergiquement la créosote en produisant une résine brune; si l'on fait bouillir le mélange on obtient beaucoup d'acide oxalique (Gorup).

Traitée par l'acide nitrique étendu et bouillant, la créosote fournit de l'acide picrique, de l'acide oxalique et une résine brune qui, traitée ultérieurement par l'ammoniaque et l'acide nitrique, donne de l'acide picrique et deux autres acides nitrogénés, formant avec l'ammoniaque des lames et des aiguilles (Laurent).

L'acide borique se dissout en grande quantité dans la créosote bouillante, et se dépose, par le refroidissement, à l'état pulvérulent.

Un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique et un mélange de bichromate de potasse et du même acide, résinifient la créosote, en produisant en petite quantité des huiles légères d'une odeur aromatique, et probablement de l'acide formique.

L'acide plombique (oxyde puce) n'exerce aucune action sur la solution de la créosote dans l'acide acétique.

Le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique donnent

naissance à des produits particuliers : il s'opère d'abord une réaction violente, la matière se boursoufle considérablement, et on obtient une *masse rouge* et visqueuse, tandis qu'il se dégage une substance odorante qui excite le larmoiement. Si l'on maintient la réaction pendant quelques jours, et qu'on l'arrête ensuite quand on observe un abondant dégagement de chlore, le produit se compose d'une masse emplastique entièrement remplie d'une substance chlorée se présentant sous la forme de *paillettes jaunes d'hexachloroxylon*.

On traite cette masse par de l'alcool, tant que ce liquide se colore ; les paillettes restent en grande partie à l'état insoluble, tandis que l'alcool se charge d'une matière résineuse, ainsi que d'une autre substance chlorée, le *pentachloroxylon* cristallisant en larges tables rhomboïdales de couleur dorée.

L'*hexachloroxylon* et le *pentachloroxylon* ont été découverts par M. Gorup.

Le premier paraît être, d'après Gerhardt, un homologue du *chloranile* ou *quinone quadrichlorée* et présente avec ce corps la plus grande analogie de caractères.

L'ammoniaque et la potasse caustique le dissolvent avec une couleur *rouge-brun*, sans donner de produit cristallisé; la solution alcaline précipite par les acides une substance brunâtre amorphe.

L'*hexachloroxylon*, délayé dans l'eau et soumis à l'action d'un courant de gaz sulfureux, se transforme en prismes quadrilatères d'un blanc brunâtre qui, dissous dans un mélange d'alcool et d'éther, donnent une solution jaunâtre se fonçant peu à peu, et déposant, par l'évaporation, deux espèces de cristaux : de longues aiguilles *violet foncé*, et des prismes de couleur blonde.

Le *pentachloroxylon* paraît être pour Gerhardt un homologue de la *quinone trichlorée*.

Action des alcalis. — L'ammoniaque concentrée dissout la créosote à froid, — la solution ammoniacale perd tout l'alcali par l'évaporation au bain-marie.

La potasse caustique dissout également la créosote. La

potasse solide donne avec elle une combinaison liquide, et une autre cristallisée en paillettes. M. Gorup n'a pas pu obtenir cette combinaison cristallisée.

Selon Voelckel la créosote pure se dissout dans la potasse diluée.

La solution potassique de créosote brunit au bout de quelque temps; si on la fait bouillir, toute la créosote s'en dégage.

Lorsqu'on distille cette substance avec une solution alcoolique de potasse, elle se décompose en partie, et il passe avec l'alcool une huile aromatique.

La potasse en fusion et la chaux vive décomposent la créosote. Si l'on distille le mélange, il passe une huile d'une odeur agréable, un peu plus volatile que la créosote, et qui présente quelque analogie avec le *capnomore* de M. Reichenbach.

Action des métalloïdes. — Le chlore attaque la créosote avec dégagement d'acide chlorhydrique, on obtient un liquide chloré, en partie résinifié, et qui se décompose à la distillation — Le brome est absorbé en grande quantité par la créosote, et donne, d'après M. Deville, un acide cristallisé représentant de la créosote dans laquelle la moitié de l'hydrogène est remplacé par son équivalent de brome. — L'iode se dissout dans la créosote avec une couleur brune.

Action des métaux alcalins et des sels. — Le potassium attaque la créosote en dégageant de l'hydrogène et en épaississant la liqueur. — Les bisulfites alcalins n'agissent pas sur la créosote.

Beaucoup de sels, tels que les acétates de potasse, de soude, d'ammoniaque, de plomb, de zinc, les chlorures de calcium et de zinc, se dissolvent à chaud dans la créosote, et s'en séparent à l'état cristallisé par le refroidissement.

L'acétate de plomb neutre n'est pas précipité par la créosote; le sous-acétate de plomb donne une masse sirupeuse.

Un mélange de sous-acétate de plomb et d'ammoniaque donne des précipités d'une composition variable.

Le nitrate d'argent se réduit à chaud par la créosote, en produisant un beau miroir métallique.

Les sels d'or, de platine et de mercure, ainsi que les permanganates, sont également réduits par cette substance.

D'après M. Deville, la créosote colore en bleu une grande quantité d'eau contenant une trace de sel ferrique. — D'après M. Gorup, le perchlorure de fer ne produit aucun changement dans la créosote pure, et l'on n'obtient de coloration bleue ou violacée qu'avec l'acide phénique.

La créosote coagule l'albumine, c'est pour cette raison un des antiseptiques les plus énergiques.

D'après les travaux de MM. Hlasiwetz et Barth (1), la créosote renferme un acide particulier qui a pour composition $C^{16} H^{10} O^{4}$ ou le double $C^{32} H^{20} O^{8}$.

Le sel neutre de potasse ($C^{32} H^{18} K^{2} O^{8} + 4 Aq$) s'obtient en faisant agir 1 p. d'hydrate de potasse sur 2 p. de créosote. La masse résineuse qu'on obtient est dissoute dans l'éther qu'on distille ensuite dans un courant d'hydrogène; on obtient ainsi le sel à l'état cristallin et incolore après qu'il a été exprimé.

Ce sel de potasse peut aussi se former par l'action du potassium sur la créosote chauffée à 130° ou 140°, — ou encore, en ajoutant une solution alcoolique concentrée de potasse dans une solution éthérée de créosote; on obtient ainsi des aiguilles cristallines.

Des combinaisons analogues ont été obtenues avec la soude, la baryte et l'oxyde de plomb, cette dernière par double décomposition.

On isole l'acide $C^{16} H^{10} O^{4}$, en ajoutant de l'acide sulfurique au sel neutre de potasse; il se sépare ainsi une huile qu'on sèche dans un courant d'hydrogène et qui distille à 219°. — Cet acide a une saveur aromatique et brûlante, il se décompose un peu par la distillation à l'air. — Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, il réduit les sels d'argent. Agité avec de l'am-

(1) *Répertoire de chimie pure*. T. I, p. 183.

moniaque, il l'absorbe en donnant une bouillie cristalline peu stable.

Il absorbe l'aniline en donnant un composé cristallin.

Avec le perchlorure de fer, il donne une coloration *verte*, et avec l'acide sulfurique étendu, une coloration *rouge cerise*.

CHAPITRE II.

DÉRIVÉS PAR OXYDATION DE L'ACIDE PHÉNIQUE.

Acide rosolique.

Synonymie : ACIDE PHÉNOIQUE.

Cet acide est un produit d'oxydation de l'acide phénique sous une influence alcaline.

Il a été découvert par M. Runge en 1834, dans les résidus de la préparation de l'acide phénique. Ces résidus, d'une couleur brune noirâtre, sont surtout composés de deux acides dont l'un est l'*acide rosolique*, et l'autre l'*acide brunolique*.

PRÉPARATION DE L'ACIDE ROSOLIQUE ET DE L'ACIDE BRUNOLIQUE.

I. *Procédé de M.* RUNGE (1). — (Annuaire de Berzelius, 1837).

« Le résidu de la préparation de l'acide carbolique (voir la *note* 13, à l'appendice) resté dans la cornue, après la distillation à moitié, est noir et tenace; il renferme deux acides que M. Runge nomme acides *rosolique* et *brunolique*. On épuise le résidu par de l'eau tant qu'on remarque encore l'odeur de l'acide carbolique, le dissout

(1) Runge, *Ann. de Poggend.* T. 31, p. 65 et 512. — T. 32, p. 308 et 323.

Annuaire des Sciences chimiques de Berzelius. Année 1837, p. 255.

ensuite dans un peu d'esprit de vin et mêle cette solution à du lait de chaux. On obtient ainsi une solution rose très-belle de rosolate de chaux et un précipité brun de brunolate de chaux; au moyen d'acide acétique on sépare l'acide rosolique de la solution rouge et on le combine de nouveau à du lait de chaux. On sépare ainsi encore un peu de brunolate de chaux; cette opération doit être répétée plusieurs fois jusqu'à ce qu'il ne se sépare plus de brunolate de chaux. On précipite alors par de l'acide acétique, lave et dissout dans l'alcool. On obtient par l'évaporation de l'acide rosolique sous forme d'une masse solide, vitreuse et dure, d'une couleur orange; il se comporte comme un véritable pigment, et produit avec les mordants convenables des couleurs et des laques qui, sous le rapport de l'éclat, peuvent rivaliser avec le safre, la cochenille et la garance.

« Le brunolate de chaux est décomposé par l'acide hydrochlorique; pour séparer l'acide rosolique de l'acide brunolique, il faut combiner ce dernier, à plusieurs reprises, avec de la chaux qui retient de l'acide rosolique, et la séparer par de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que la chaux ne soit plus colorée. — On dissout l'acide brunolique dans de la soude caustique. On le précipite par l'acide hydrochlorique et le redissout dans l'alcool.

« Après l'évaporation de l'alcool, on l'obtient à l'état d'une masse éclatante, vitreuse, semblable à l'asphalte et très-friable. Les combinaisons avec les bases salifiables sont brunes et pour la plupart insolubles. »

M. Runge ne retirait du goudron que de très-petites quantités d'acide rosolique.

II. — *Procédé de M. Tschelnitz* (1). — 1857. — L'attention fut de nouveau attirée sur ce corps par M. Tschelnitz. Ce chimiste avait observé que les huiles lourdes de goudron, en contact avec du mortier frais, coloraient ce

(1) *Wien. Acad. Berichte* (*Comptes-rendus des séances de l'Académie de Vienne*). T. 23, p. 269, janvier 1857.
Dingler. Polyt. Journ. 1858. T. CL, novembre, p. 467.

dernier, au bout d'un certain temps, en rouge très-intense.

Il mélangea alors ces huiles avec un excès d'hydrate de chaux, et abandonnant le tout dans un endroit chaud et aéré, pendant plusieurs mois, il obtint une masse rouge foncé ayant presque totalement perdu l'odeur du goudron.

La masse rouge fut pulvérisée et traitée à chaud par l'acide sulfurique étendu.

Il se sépara à la surface une substance huileuse épaisse, d'un brun rougeâtre, qui fut recueillie et bouillie avec de l'eau jusqu'à cessation de volatilisation des matières huileuses. Le résidu fixe fut jeté, après refroidissement, sur un filtre, lavé avec de l'eau, séché et traité par de l'alcool, véhicule qui dissout les acides rosolique et brunolique.

La solution alcoolique donna, avec la potasse ou la soude, des liqueurs violettes foncées, et avec un lait de chaux, une belle solution rouge-rose.

Le rosolate de chaux, traité par le procédé de M. Runge, fournit l'acide rosolique pur.

On peut aussi concentrer la solution de rosolate de chaux, y ajouter un peu d'alcool, faire cristalliser ce sel et retirer l'acide du sel purifié.

M. Tschelnitz trouva à l'acide rosolique qu'il obtint ainsi, les mêmes caractères déjà assignés à ce corps par M. Runge.

Ce chimiste constata aussi que les colorations violettes et roses données par cet acide présentent le grave inconvénient, lorsqu'elles restent exposées à l'air et à la lumière, de se ternir très-rapidement.

III. *Procédé de M. R. Aug. Smith* (1). — 1858. — Ce chimiste considère l'acide rosolique comme un produit d'oxydation de l'acide phénique. Il prépare l'acide rosolique en traitant dans une capsule, à une température

(1) *Chemical Gazette*. 1858, n° 20.
Poggendorff's Annalen. T. 31, p. 150.
Répertoire de chimie appliquée. 1859. T. I, p. 163.

élevée, le phénol ou la créosote du commerce par un mélange de soude caustique et de peroxyde de manganèse; la masse est reprise par l'eau et le rosolate de soude est décomposé par un acide.

Les proportions sont :

Acide phénique..	2 parties.
Potasse caustique dans un peu d'eau. .	1
Peroxyde de manganèse.	5

Ce procédé présente l'inconvénient suivant : En même temps qu'il se forme du rosolate de soude, il se forme des manganates de soude qui se décomposent lorsqu'on veut les enlever pour purifier la matière colorante, en donnant naissance à des oxydes de manganèse qu'il faut séparer à nouveau.

D'après M. R. Aug. Smith, l'emploi de l'acide rosolique en teinture, malgré les nuances très-belles que présentent ses sels alcalins, doit offrir de très-grandes difficultés, puisque les acides les plus faibles, même l'acide carbonique de l'air, suffisent pour détruire la coloration, qui n'est stable qu'en présence d'un alcali.

IV. *Procédé de M. Hugo Müller* (1). — Ce chimiste prépare le rosolate de chaux brut d'après le procédé de M. Tschelnitz. Pour le purifier, il emploie le procédé suivant : Le rosolate de chaux brut est décomposé à l'ébullition par du carbonate d'ammoniaque. La liqueur rouge carminée qu'on obtient est filtrée et évaporée presque à siccité. Pendant cette opération, il se dégage de l'ammoniaque, la couleur vire à l'orangé et il se précipite une matière résineuse, qui est l'acide rosolique impur. On le purifie d'après la méthode de M. Runge; mais pour séparer finalement les dernières traces de chaux, on dissout l'acide rosolique déjà purifié dans de l'alcool acidulé par quelques gouttes d'acide chlorhydrique, et on verse le tout dans une grande quantité d'eau.

(1) *Chemic. Soc. Quat. Journ.* 1858. T. XI, p. 1, et *Répertoire de chimie appliquée.* 1860. T. II, p. 66.

V. *Procédé de M. Persoz fils.* — 1859. — Au commencement de l'année 1859, M. Persoz fils obtint, en chauffant un mélange d'acide phénique, d'acide oxalique et d'acide sulfurique, une grande quantité d'un corps dont il ne tarda pas à reconnaître l'identité avec l'acide rosolique. Comment cette substance, qui paraît ne se former que par l'oxydation de l'acide phénique, peut-elle se produire dans cette circonstance? C'est un point qui n'a pas encore été éclairci.

Au lieu de publier cette singulière réaction, M. Persoz fils en garda le secret, espérant pouvoir en tirer parti dans l'avenir. Il ne s'était pas trompé dans ses prévisions : quelques mois après, il avait réussi à préparer avec l'acide rosolique une matière rouge (la *coralline*) applicable à la teinture, et au commencement de 1860, il en confiait le procédé à la maison Guinon, Marnas et Bonnet, de Lyon.

Voici le procédé de préparation de l'acide rosolique, de M. Persoz fils, tel qu'il est appliqué dans la fabrique des habiles industriels sus-nommés.

« On fait un mélange d'environ 3 parties d'acide phénique, 2 parties d'acide oxalique, et 2 parties d'acide sulfurique. — Le tout est chauffé pendant quelques heures à une température modérée. Durant la réaction, il se produit une effervescence plus ou moins vive due à un dégagement souvent assez abondant d'acide carbonique provenant de la décomposition de l'acide oxalique. La masse s'épaissit et devient d'un brun rougeâtre. Lorsqu'on juge l'opération terminée, ce que l'on voit aisément en prenant de temps en temps avec un agitateur une goutte du mélange et la projetant dans de l'eau ammoniacale, on retire la masse du feu, et on la coule dans l'eau froide pour séparer la majeure partie de l'acide sulfurique et de l'acide sulfophénique qui se sont formés pendant la réaction. Le produit est purifié par des lavages à l'eau bouillante. Par le refroidissement, il se solidifie et forme une masse encore légèrement poisseuse, qui possède le reflet vert des cantharides. Par la dessiccation, il devient dur et susceptible d'être réduit en poudre. — Le rende-

ment en acide rosolique dépend de la manière plus ou moins rapide dont on a conduit l'opération. » (PELOUZE et FRÉMY. — *Traité de Chimie générale.*)

VI. *Travail de MM. H. Kolbe, professeur à Marburg, et R. Schmitt* (1).— Le procédé de M. Persoz fils était exploité depuis deux ans dans la fabrique de MM. Guinon, Marnas et Bonnet, lorsque MM. Kolbe et Schmitt le publièrent comme nouveau, sous ce titre : *Couleur rouge extraite de la créosote.* Ils ignoraient sans doute, comme tout le monde, les essais de M. Persoz fils. Nous donnerons tout de même le travail de MM. Kolbe et Schmitt, parce qu'il renferme des renseignements intéressants sur la préparation de l'espèce d'acide rosolique qu'ils préparent par un procédé semblable à celui de M. Persoz fils, tout en employant des proportions différentes.

« Quand on chauffe de 140 à 150° C., un mélange de 1 partie d'acide oxalique, 1 1/2 partie de créosote incolore du commerce, et 2 parties d'acide sulfurique concentré dans une cornue tubulée, il y a à cette température une décomposition lente de l'acide oxalique en acide carbonique et en oxyde de carbone, tandis qu'il distille en même temps de l'eau et un peu de créosote dans le récipient. Peu à peu, le contenu de la cornue brunit, et après avoir été soumis pendant 5 à 6 heures à la température indiquée, il paraît entièrement rouge-brun foncé. Lorsque le dégagement de gaz a cessé et que la masse commence à se boursouffler, on la verse toute chaude de la cornue dans une capsule remplie d'eau chaude, et on la fait bouillir en remplaçant fréquemment l'eau, jusqu'à ce qu'on ait chassé complétement la créosote mélangée.

L'eau, indépendamment de l'acide sulfurique libre, contient en dissolution une grande quantité de sulfate d'oxyde de phényle ; la masse pâteuse brun-noir insoluble qu'on y trouve au fond, se prend, par le refroidissement, en une résine solide, très-friable, d'une cassure éclatante, sans odeur ni saveur, absolument insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, davantage

(1) *Annalen der chemie und pharmacie.* T. CXIX, p. 169.

dans l'alcool bouillant, dont elle se dépose en grande partie de nouveau, par le refroidissement, à l'état résineux, et soluble dans le vinaigre radical. Le produit en cette résine est très-considérable.

Cette résine est soluble dans l'ammoniaque, qu'elle colore en rouge pourpre magnifique, plus facilement encore dans les lessives de potasse ou de soude, et même dans les alcalis carbonatés, sans, toutefois, décomposer ces derniers.

L'eau de baryte ou de chaux s'en emparent aussi, mais en se colorant en rouge beaucoup moins intense.

Si l'on évapore la solution ammoniacale dans l'eau, elle dégage de l'ammoniaque, et il reste un corps brun, amorphe, qui ressemble beaucoup à la gomme-laque.

Si les solutions alcalines sont neutralisées par les acides sulfurique ou chlorhydrique étendus, le composé dissous se précipite en beaux flocons amorphes de couleur orangée. Quand la précipitation se fait à froid, les flocons s'agglomèrent à l'état résineux, et le précipité, suivant la température, affecte une couleur plus foncée de diverses nuances. Si l'on recueille sur un filtre le précipité floconneux, et qu'on le lave à plusieurs reprises à l'eau froide, il forme, après qu'on l'a fait sécher à l'air et à la température ordinaire, une masse légère, d'un rouge orangé superbe, ressemblant à l'alizarine précipitée.

Ce corps se fond à 80° C. — Chauffé à une température plus élevée dans un tube en verre, il se décompose avec dégagement d'hydrate de phényle. Les vapeurs ainsi dégagées ont, à s'y méprendre, l'odeur d'acide sulfureux. Toutefois, il ne renferme aucune trace de soufre. Chauffé sur une feuille de platine, il laisse une quantité très-considérable d'un charbon peu combustible.

La solution aqueuse de la matière colorante dans la lessive de potasse n'est pas précipitée par l'alun, le chlorure d'étain et les sels de chaux et de baryte.

L'acétate de plomb y produit un beau précipité de composition variable.

En mélangeant cette solution alcaline avec le cyanoferride de potassium, la couleur rouge devient encore

plus foncée et plus intense, de façon qu'il faut, avec une couche relativement peu épaisse de liquide, étendre d'une bien plus grande quantité d'eau pour rendre la solution translucide.— L'acide chlorhydrique y précipite un corps brun foncé qui, chauffé, se fond comme une résine, et qui est fort différent de la substance primitive.

La substance colorante perd complétement sa couleur rouge orangé quand on la traite par la limaille de fer et l'acide acétique. Dans la solution filtrée à chaud, il se précipite en flocons, par le refroidissement, une substance blanche, insoluble dans l'eau, se dissolvant à l'état incolore dans les alcalis, d'où elle est précipitée en blanc par les acides. — La solution alcaline se colore peu à peu en rouge par son exposition à l'air. Quand on la mélange avec le cyanoferride de potassium, elle se colore immédiatement en rouge intense.

La solution alcaline dans l'eau de la matière colorante est décolorée quand on la traite par l'amalgame de sodium, mais exposée à l'air, elle reprend plus tard sa couleur rouge primitive.

Une chose très-digne d'attention est la fixité extraordinaire du corps combiné avec l'alcali. La solution alcaline, quoique avec un excès d'alcali, se laisse non-seulement évaporer, mais chauffer jusqu'à fusion de l'hydrate de potasse et même au-delà, sans éprouver de changement sensible. Le composé dont il vient d'être question paraît être très-voisin de l'acide rosolique de M. Runge, si même il ne lui est pas identique. Toutes les tentatives qui ont été faites pour l'appliquer à la teinture n'ont jusqu'à présent fourni aucun résultat satisfaisant. »

VII. *Procédé de M. Dusart* (1). — 1859. — Ce chimiste prépare l'acide rosolique en chauffant au contact de l'air une bouillie épaisse formée d'acide phénique, de chaux éteinte et de potasse caustique. Au bout de quelques heures, la masse a pris une belle teinte rouge violacée. On la traite par l'eau, afin de dissoudre le rosolate de po-

(1) *Répertoire de chimie appliquée.* 1859. T. I, p. 207.

tasse formé, et on précipite la liqueur par l'acide chlorhydrique.

M. Dusart a surtout étudié les caractères et les propriétés de l'acide rosolique.

VIII. *Procédés de M. Jourdin* (1). — 1861. — Ce chimiste indique quelques réactions nouvelles pour la formation de l'acide rosolique.

En chauffant à une température inférieure à 150°, un mélange de phénol et de soude caustique hydratée (phénate de soude) avec de l'oxyde de mercure, on obtient très-rapidement, en 10 minutes, la transformation du phénol en acide rosolique et la formation d'un rosolate de soude d'un très-beau rouge. Ce sel se présente alors sous la forme d'un liquide excessivement visqueux, se solidifiant presque entièrement par le refroidissement et n'ayant besoin de subir d'autre purification qu'une simple décantation pour le séparer du mercure réduit, qui reste au fond du vase dans lequel on a opéré.

En chauffant de l'acide phénique avec du sublimé corrosif dans un appareil distillatoire, M. Jourdin obtient de l'acide rosolique dans la cornue, et il se condense dans le récipient l'excès de phénol saturé d'acide chlorhydrique et fumant beaucoup à l'air.

Dans cette curieuse réaction, dit M. E. Kopp, il pourrait y avoir formation d'une certaine quantité de chlorure de phényl.

IX. *Procédés de MM. Perkin et Duppa* (2). — 1861. — En chauffant ensemble, à 120°, un mélange de phénol et d'acide bromacétique, ces chimistes obtiennent deux produits, dont un possède les propriétés de l'acide rosolique, et dont l'autre présente les caractères de l'acide brunolique.

De même, en chauffant un mélange d'iode et d'acide phénique, en présence des acides formique, acétique, butyrique ou valérianique, MM. Perkin et Duppa pro-

(1) *Répertoire de chimie appliquée*. 1861, juin, p. 216.

(2) *Chemical News*. Juin 1861, p. 351.

duisent également de l'acide rosolique ou une substance très-analogue.

X. *Procédé de MM. Schutzenberger et Paraf* (2). D'après les expériences de ces deux habiles chimistes, l'acide rosolique prend également naissance dans l'action du protochlorure d'iode sur l'acide phénique.

« Ces deux corps agissent l'un sur l'autre avec énergie et production de grandes quantités d'acide chlorhydrique. Le produit de la réaction se dissout dans la soude; la solution donne avec l'acide chlorhydrique un précipité liquide, épais, blanc grisâtre; par ce traitement, on débarrasse le liquide primitif d'une certaine quantité d'iode libre.

« La substance, ainsi purifiée, dégage beaucoup d'iode lorsqu'on la chauffe, et il se forme des quantités notables d'acide rosolique, soluble en rouge cramoisi dans les alcalis. »

Outre l'acide rosolique, ces chimistes ont obtenu l'*acide phénique monoiodé* et *biiodé*. Ces combinaisons se décomposent par la chaleur en iode et en acide rosolique.

CARACTÈRES ET PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE ROSOLIQUE.

Obtenu par précipitation d'une de ses solutions alcalines, cet acide se présente sous forme d'une poudre rouge après dessiccation à l'air libre.— Si on le chauffe à 80°, il fond, et par le refroidissement, forme une masse qui présente un reflet vert métallique.

D'après M. Hugo Müller, l'acide rosolique pur est une matière brune amorphe possédant l'éclat métallique verdâtre des cantharides. Sa poudre a une nuance rouge, ou plutôt écarlate; si on la frotte avec un corps dur et poli, elle affecte l'éclat de l'or. En couches minces, il présente une couleur orange vu par transmission, et des reflets dorés par réflexion; précipité d'une solution alcoolique par l'eau, il forme un précipité floconneux rouge brillant

(1) *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences.* 1862. T. LIV, p. 197.

ressemblant au chromate basique de plomb. — A 60°, ces flocons s'agglomèrent et fondent dans l'eau bouillante, présentant l'aspect d'un liquide lourd, épais, d'un vert foncé presque noir.— Les acides concentrés le dissolvent aisément en formant des solutions jaunes brunâtres d'où l'eau le précipite sans altération.— L'eau froide lui communique une teinte jaune brillante, et il est plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide.

La solution aqueuse saturée bouillante laisse déposer, par le refroidissement, la majeure partie de l'acide sous forme de poudre d'un rouge cinabre.

Chauffé dans un tube de verre, l'acide rosolique dégage une vapeur jaune; mais la majeure partie se décompose, laissant un charbon difficile à incinérer.

L'alcool et l'éther, l'acide phénique, la créosote, le dissolvent très-facilement en donnant des solutions oranges ou jaunes brunâtres qui, en s'évaporant, l'abandonnent à l'état amorphe.

Cet acide est insoluble dans la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone.

L'ammoniaque, les alcalis et les terres caustiques forment des compositions brunes qui se dissolvent en se colorant en rouge magnifique. Ces composés sont très-instables. Les solutions aqueuses de rosolates ne donnent pas de précipités avec l'acétate basique de plomb ni avec aucun autre sel métallique. L'alumine ou les oxydes des métaux n'y forment pas non plus de précipité.

D'après MM. Pelouze et Frémy, l'acide rosolique peut former une laque groseille avec l'oxyde de plomb, mais ne donne pas de combinaisons salines définies. Ces combinaisons sont si instables, qu'elles sont rapidement et complétement détruites par l'acide carbonique de l'air et par la lumière solaire.

La solution de rosolate de chaux, évaporée dans le vide au-dessus de la chaux vive, laisse pour résidu une poudre grenue ou cristalline, qui, pressée, ressemble à de la carthamine.

Le sel de magnésie est comparativement un des plus stables. Il a été employé pendant quelque temps pour

l'impression des mousselines; — il était fixé au moyen de l'albumine.

Le chlore, le brome, déterminent dans les dissolutions alcooliques ou alcalines de l'acide rosolique des précipités jaunes clairs, qui, sous l'influence d'un alcali, se redissolvent, mais sans régénérer la belle coloration rouge.

L'acide nitrique à chaud réagit de la même manière, — il se forme de l'acide picrique. Une solution alcaline de glucose est sans action sur l'acide rosolique.

L'acide sulfureux est sans action sur lui.

Chauffé avec de la chaux sodée, il donne de l'acide phénique et un résidu de charbon, Malgré les essais tentés dans cette voie, on n'est pas encore parvenu à faire servir l'acide rosolique à la coloration des tissus. — MM. Persoz fils et Arnaudon, en essayant l'acide rosolique préparé par M. Dusart, ont obtenu sur soie et laine mordancée à l'alun, une belle couleur jaune-orange qui vire au rouge-cerise dans un bain d'eau de baryte; mais cette couleur se ternit peu à peu à l'air.

Composition. — Formules. — D'après M. Smith, l'acide rosolique a pour formule :

$$C^{12}H^{6}O^{3} \text{ ou } C^{24}H^{12}O^{6} \text{ ou } C^{12}H^{12}O^{3}.$$

M. Dusart lui assigne la formule :

$$C^{12}H^{6}O^{4} \text{ ou } C^{12}H^{12}O^{4} \text{ ou } C^{6}H^{6}O^{2}.$$

M. Hugo Müller a trouvé, par l'analyse, des nombres qui correspondent avec la formule :

$$C^{46}H^{22}O^{8} \text{ ou } C^{23}H^{22}O^{4}.$$

Cette formule s'écarte beaucoup de celle de M. Smith, et encore plus de celle de M. Dusart, en ce qu'elle renferme beaucoup moins d'oxygène. — En effet, celle de M. Smith quadruplée donne :

$$C^{48}H^{24}O^{12} = 3\ (C^{12}H^{6}O^{3})$$

et celle de M. Dusart :

$$C^{48}H^{24}O^{16} = 4\ (C^{12}H^{6}O^{4}).$$

M. Jourdin a trouvé, pour l'acide rosolique, la formule :

$$C^{12} H^6 O^3$$

déjà obtenue par M. Smith.

Enfin, MM. Kolbe et Schmitt ont trouvé pour l'acide rosolique de M. Persoz fils, des nombres qui conduiraient à la formule :

$$C^5 H^4 O \text{ ou } C^{10} H^8 O^2.$$

On le voit, toutes ces formules demandent à être contrôlées.

DÉRIVÉS COLORÉS DE L'ACIDE ROSOLIQUE.

Péonine ou Coralline (1).— Ce premier dérivé de l'acide rosolique a été découvert par M. Persoz fils, dans le courant de l'année 1859, à la suite de la découverte du procédé de préparation de l'acide rosolique. Cette matière est rouge; elle est le résultat de la métamorphose qu'éprouve l'acide rosolique, lorsqu'on le chauffe en vase clos avec de l'ammoniaque.

Elle paraît être une sorte d'amide, ou plutôt d'acide amidé, car elle joue le rôle d'acide.

Le nom de *péonine* qu'on lui a donné primitivement est destiné à rappeler la grande analogie de sa couleur avec celle de la fleur de pivoine (*peonia*).

Ce nom est aujourd'hui remplacé par celui de *coralline*, parce que certaines des teintes sur tissus rappellent la teinte du corail.

Pour préparer la péonine, on introduit, dans un appareil autoclave, 1 p. d'acide rosolique et 3 p. environ d'ammoniaque du commerce. On chauffe au bain d'huile pendant 3 heures, à une température qui ne doit pas dépasser 150°. — La masse, retirée de l'appareil après refroidissement, forme un liquide épais représentant un reflet cramoisi doré, de toute beauté. En ajoutant de l'acide chlorhydrique, on précipite la nouvelle matière colorante.

(1) Extrait du *Traité de chimie générale* de MM. Pelouze et Fremy, 3e édit. T. 6, p. 295.

Bien préparée, la *péonine* possède les caractères suivants : Elle est presque insoluble dans l'eau, se dissout très-aisément dans l'alcool qu'elle colore en rouge, ne vire plus comme l'acide rosolique sous l'influence des acides. Ses solutions alcalines s'altèrent au bout de quelque temps au contact de l'air, et prennent une teinte brune.

Pour employer la péonine, il est avantageux, d'après M. Persoz fils, de préparer le bain de teinture ainsi qu'il suit : On dissout la matière dans l'alcool, on y ajoute ensuite un peu de soude, et l'on verse cette liqueur alcaline dans une grande masse d'eau.— Par une faible addition d'acide tartrique, on met la matière colorante en liberté, sans cependant la précipiter, et dans un bain semblable, on peut teindre très-aisément la soie et la laine, même à froid.— Les nuances obtenues sont intermédiaires entre celles de la cochenille et celles de la fuchsine.

Emploi de la coralline en teinture et en impression.

Nous avons dit, en parlant de l'acide rosolique, que cet acide n'avait pas encore d'emploi pour la coloration des fibres. Il n'en est pas de même de la *coralline*.

« On peut aussi, dit M. Schutzenberger (1), fixer la coralline par voie de teinture sur coton mordancé. A cet effet, on dissout le produit dans une lessive de soude caustique à 12° ou dans du carbonate de soude saturé (4 litres de lessive pour 1 kilog. de matière colorante). On favorise la dissolution en chauffant le mélange à 40°.

« Cette dissolution est versée dans 10 litres d'eau, puis on neutralise par addition de 4 litres d'acide sulfurique à 10°. La matière colorante ne se précipite pas, mais elle est dans un état tel, que la moindre attraction moléculaire en déterminera la séparation et le dépôt sur la fibre. Le bain teint directement en rouge ponceau la laine et la soie. Le coton est préparé à l'étain et au sumac,

(1) Voir tout d'abord ci-dessus le procédé de M. Persoz fils.

ou au tannin. La teinture se fait à 50°, on entre à tiède et on laisse dans le bain une heure et demie. Pour une nuance nourrie, on consomme environ 500 grammes de coralline par pièce. La nuance résiste au vaporisage et au lavage, mais le savon, les alcalis et la lumière l'altèrent assez promptement. On peut la faire virer au carmin, par une exposition ammoniacale, mais cette teinte est très-instable.

« La coralline précipitée par l'eau de sa solution acétique se présentant après dessiccation à une température inférieure à son point de fusion, sous forme d'une belle poudre rouge ponceau, peut être imprimée dans cet état au moyen de l'albumine. On utilise à cet effet, à Mulhouse, une espèce de laque de coralline qui n'est autre chose que cette poudre mélangée intimement soit à du carbonate de chaux, soit à de l'oxyde de zinc. »

Coralline jaune (1). — On donne ce nom à un produit qui ne diffère de la coralline rouge que par une teinte plus orangée, et qui, probablement, se prépare avec les mêmes matières, mais dans des conditions un peu différentes. Elle donne sur laine des nuances oranges très-vives qui s'obtiennent par la méthode suivante, que nous empruntons également au savant et précieux ouvrage de M. Schutzenberger.

« 2kil.500 de coralline jaune sont dissous dans 10 litres de soude caustique à 10° Baumé, et à 60° C. On verse dans 100 litres d'eau, on chauffe de nouveau, et après complète dissolution, on ajoute 1 litre de bichlorure d'étain à 55° Baumé étendu de 5 litres d'eau.

« On filtre et on obtient 20 litres de laque d'un orangé très-vif.

« On prend 10 litres de cette laque non lavée et demifluide, on y ajoute :

Gomme en poudre. . . . . 2 kilog.
Acide oxalique. . . . . 350 gram.

(1) A l'Exposition universelle de 1867, groupe V, classe 44, Prusse, on pouvait voir aux vitrines de MM. Gessert frères, d'Elberfeld, et Wurtz (Wuertz), de Leipsig, de la coralline jaune et rouge.

« On chauffe jusqu'à dissolution de la gomme et de l'acide, on passe au tamis et on imprime sur laine ; après douze heures, on vaporise 40 minutes. »

AZULINE. — *Procédé de M.* PERSOZ *fils.*

(Brevet d'invention du 21 juillet 1862, n° 54,910, pris au nom de MM. GUINON, MARNAS et BONNET).

Partant de ce fait, que l'acide rosolique chauffé sous pression avec de l'ammoniaque éprouve une profonde métamorphose, il était facile de prévoir qu'en remplaçant dans la réaction l'ammoniaque par diverses ammoniaques composées, on arriverait à obtenir d'autres matières tinctoriales stables et peut-être de couleurs différentes.

C'est, en effet, ce qui eut lieu, et dans le courant de l'année 1860, M. Persoz fils reconnut que l'acide rosolique chauffé avec de l'aniline, et cette fois à la pression atmosphérique, donnait naissance à une matière colorante bleue, qui fut appelée *azuline*.

Pour obtenir l'azuline, on chauffe à une température voisine de 180° un mélange formé de 5 parties d'acide rosolique, et de 6 à 8 parties d'aniline; après quelques heures, l'opération est terminée. — La matière colorante, purifiée par différents dissolvants destinés à lui enlever l'excès d'aniline et une matière rouge qui l'accompagne, se présente sous forme d'une masse à reflets rouge doré.

Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther; elle colore en rouge violacé les alcalis caustiques. — Elle se dissout en rouge-brun dans l'acide sulfurique concentré. — L'addition de l'eau la précipite sans altération. — De même que le bleu de Lyon, l'azuline éprouve une modification particulière lorsqu'on chauffe pendant quelques heures sa solution dans de l'acide sulfurique concentré. Dans ce cas, elle n'est plus précipitable par l'eau, mais seulement par des matières salines, telles que le sel marin ou le sulfate de soude.

ANALYSE DE L'AZULINE (1).

Par M. Edmond WILLM.

L'azuline n'a encore été que fort peu étudiée au point de vue théorique.

Analysée par M. Willm, avant que les procédés de fabrication de cette matière fussent connus, ce chimiste a trouvé à cette couleur, purifiée par les mêmes procédés employés pour purifier la plupart des dérivés de l'aniline, la composition suivante :

	I.	II.	III.	Moyenne.	$C^{24}H^{11}AzO^{4}$
Carbone. . .	71.24	71.64	»	71.44	71.64
Hydrogène.	5.67	5.72	»	5.69	5.47
Azote. . . .	»	»	5.62	5 62	6.96
Oxygène. . .	»	»	»	17.25	15.93

Ces résultats s'accordent bien, sauf pour l'azote, avec la formule $C^{14}H^{11}AzO^{4}$ qui représente de la *dioxyphémylamide*.

$$Az \left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^{5}O^{2} \\ C^{12}H^{5}O^{2} \\ H \end{array} \right.$$

et cette formule confirme en partie les opinions émises à propos du bleu de M. Lauth.

Ponr la plupart de ses caractères physiques et chimiques, l'azuline peut se confondre avec le bleu de Lyon, mais elle en diffère essentiellement par sa composition.

D'après M. De Laire, l'azuline ne contiendrait qu'une proportion très-faible et toujours variable d'azote, tandis que le bleu de Lyon en renferme une quantité bien supérieure et toujours constante.

La naphtylamine, la toluidine, la cumidine et un grand nombre d'autres substances produisent également des couleurs bleues quand on les chauffe avec l'acide rosolique ou la péonine.

(1) *Société industrielle de Mulhouse.* Séance du 30 octobre 1861. *Bulletin de la Société,* de novembre 1861.

Pour teindre la soie et la laine avec l'azuline, on dissout celle-ci dans l'alcool et on verse le liquide bleu dans de l'eau acidulée. La soie et la laine passées dans ce bain se chargent de la matière colorante restée en suspension dans l'eau, et, en élevant peu à peu la température, on fixe la couleur et on l'unit au tissu.

MATIÈRE COLORANTE JAUNE DÉRIVÉE DE L'ACIDE PHÉNIQUE PAR OXYDATION.

Procédé de M. FRÉD. FOL (1).

Cette matière colorante, à laquelle M. Fol propose de donner le nom d'*acide xanthophénique*, est le résultat de l'action de l'acide arsénique ou du sulfate de mercure sur l'acide phénique.

On l'obtient en chauffant pendant 12 heures à 100°, dans une chaudière en fer, 5 parties de phénol avec 3 parties d'acide arsénique desséché et réduit en poudre fine, et remuant fréquemment avec une spatule en fer, on remarque que le mélange se colore peu à peu.

La coloration apparaît au bout de 2 heures et augmente peu à peu en intensité, à mesure que la matière s'épaissit en dégageant de la vapeur d'eau. Après 12 heures, on élève la température à 125° C., et on la maintient ainsi pendant 6 heures. A ce moment le mélange a cessé de se boursouffler et devient pâteux et tranquille.

Lorsque toute action a cessé, on peut constater que l'odeur de l'acide phénique a presque entièrement disparu; on ajoute alors 10 kilogrammes d'acide acétique du commerce à 7°, et l'on chauffe le tout jusqu'à dissolution complète.

Il se forme une liqueur excessivement foncée qu'on décante, et l'on épuise de nouveau le résidu avec 2 parties du même acide acétique.

(1) *Répertoire de chimie appliquée.* 1862, juin, page 179.
La notice de M. Fol sur l'acide xanthophénique est datée du 25 décembre 1861 et n'a été imprimée qu'au mois de juin 1862 dans le *Répertoire de chimie appliquée.*

Les liqueurs filtrées sont étendues de 12 parties d'eau et saturées par du sel marin, qui précipite la couleur sous forme de flocons. Le précipité est recueilli sur un filtre, redissous dans l'eau, et la solution précipitée une deuxième fois par le sel marin. — Ce deuxième précipité, recueilli, lavé et séché, se présentant sous forme de paillettes mordorées douées d'un vif éclat, constitue *l'acide xanthophénique*.

On peut encore, comme moyen de purification, se servir de la solubilité du sel de baryte. A cet effet, on fait bouillir l'acide xanthophénique en pâte bien lavée, avec du carbonate de baryte récemment précipité. La liqueur filtrée bouillante, saturée exactement par l'acide sulfurique, filtrée de nouveau et saturée de sel marin, fournit l'acide xanthophénique dans un grand état de pureté.

L'acide xanthophénique est soluble dans l'eau froide en quantité notable; la solution est jaune d'or; mais il est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante, d'où il se dépose par refroidissement en paillettes mordorées.

Il est soluble dans l'alcool, l'esprit de bois, l'éther, et dans tous les acides; il est insoluble dans la benzine.

L'acide sulfurique concentré le dissout à froid; par l'addition de l'eau, la solution n'éprouve aucune altération, et la matière colorante paraît conserver toutes les qualités primitives.

Les alcalis concentrés ou étendus, les carbonates alcalins et terreux, dissolvent l'acide xanthophénique avec une extrême facilité, en donnant naissance à des sels rouges.

Ces sels teignent parfaitement la laine et la soie, depuis le rouge le plus foncé jusqu'au rose le plus tendre.

L'acide xanthophénique libre teint la laine et la soie en jaune, sans l'aide de mordant; les teintes résistent parfaitement au savon. La nuance rouge acquiert aussi une plus grande vivacité par le savonnage.

Cette matière, d'après M. Fol, n'est pas de l'acide rosolique, mais un autre produit de l'oxydation de l'acide phénique.

Théorie de la formation de l'acide xanthophénique (1). — Cet acide, qui se forme avec facilité, tant par l'action du sulfate de mercure que par celle de l'acide arsénique sec, se trouve mélangé dans les deux cas avec des produits secondaires, qui confirment la réaction par laquelle s'oxyde l'acide phénique. Obtenu par l'acide arsénique, il y a formation d'acide arsénieux, et par le sulfate de mercure, formation de sulfure de mercure.

Dans les deux cas, il y a absorption de 4 équivalents d'oxygène et élimination de 2 équivalents d'eau. C'est exactement le même phénomène que l'on observe dans la formation de l'acide acétique par l'alcool éthylique.

$$C^{12}H^6O^2 + 2\,AsO^5 = C^{12}H^4O^4 + 2\,AsO^3 + 2\,HO$$
$$C^{12}H^6O^2 + HgO, SO^3 = C^{12}H^4O^4 + HgS + 2\,HO$$
$$C^4\,H^6O^2 + 4\,O = C^4\,H^4O^4 + \quad + 2\,HO$$

L'acide xanthophénique dérive donc de l'acide phénique de la même manière et au même degré de parenté que l'acide acétique dérive de l'alcool éthylique.

M. Fol fait ressortir l'analogie qui existe entre l'oxydation de l'acide phénique par les deux oxydants nommés plus haut, et l'oxydation de l'aniline par les mêmes agents. Suivant des expériences comparatives entre ces composés, l'oxydation de l'aniline aurait lieu de la même manière, et résulterait de l'absorption de 4 équivalents d'oxygène avec élimination de 2 équivalents d'eau, et l'on pourrait dire avec quelque raison, comme dans les deux cas cités ci-dessus :

$$C^{12}H^7Az + 2\,AsO^5 = C^{12}H^5AzO^2 + 2\,HO + 2\,AsO^3$$
$$C^{12}H^7Az + HgO, SO^3 = C^{12}H^5AzO^2 + 2\,HO + 2\,HgS$$

réactions conformes à l'expérience, dans des conditions de quantités et de température convenables.

(1) Le *Moniteur scientifique*. T. V, 145e liv., 1er janv. 1863.

CHAPITRE III.

DÉRIVÉS NITRIQUES DE L'ACIDE PHÉNIQUE.

Les dérivés nitrés de l'acide phénique sont remarquables par les réactions curieuses qu'ils présentent, réactions accompagnées de phénomènes de coloration dont l'industrie a déjà tiré parti dans plusieurs cas.

L'acide phénique est attaqué bien vivement par l'acide nitrique concentré et passe successivement à l'état d'acides mononitrophénique, binitrophénique et trinitrophénique.

Ce dernier, qui est le produit final et le plus stable, n'est autre chose que l'acide picrique.

Passons en revue ces trois composés nitrés.

ACIDE MONONITROPHÉNIQUE.

Syn : *nitrophénol, acide nitrophénique.* — Formule : $C^{12}H^{5}(AzO^{4})O^{2}$.

Ce corps a été découvert en 1850 par M. Hofmann (1).

On l'obtient soit par l'action ménagée de l'acide nitrique sur l'acide phénique;

Soit par l'action d'un mélange d'acide nitrique et d'acide arsénieux sur l'aniline;

Soit en faisant passer un courant de bioxyde d'azote dans de l'aniline dissoute dans l'acide nitrique concentré (2). Le mélange brun résinoïde, qu'on obtient dans cette réaction, contient de l'acide nitrophénique, une substance brune amorphe et une trace d'acide phénique.

On obtient encore l'acide nitrophénique, en faisant bouillir de l'aniline avec de l'acide nitrique faible; mais le meilleur procédé, quoiqu'il ne fournisse le nitrophénol qu'en petite quantité, consiste, d'après M. E. Kopp, à distiller du phénol suffisamment étendu d'eau, pour for-

(1) Hofmann, 1850, *Ann. der chem. un. pharm.* T. LXXV, p. 358.
(2) Hofmann, *Idem.* T. 103, p. 358.

mer un liquide homogène, avec de l'acide nitrique ordinaire; le mélange brunit tout-à-coup, il s'en sépare une matière résineuse, et avec les vapeurs d'eau distillent des gouttes jaunes de nitrophénol qui se concrètent bientôt en masses cristallines.

L'acide nitrophénique se forme aussi par l'action de l'acide azotique sur l'indigo.

Pour la préparation de cet acide par le phénol, M. Fritzsche conseille les proportions suivantes :

2 p. de phénol, 100 d'eau bouillante, 3 d'acide nitrique fumant de 1.51 de densité. Pendant la distillation du mélange, la matière résineuse occasionne facilement des soubresauts de la cornue (1).

Propriétés. — L'acide nitrophénique cristallise en prismes de 132°,49' et 47°,11, à arêtes tronquées (2).

Il possède une odeur aromatique assez agréable.

Il fond vers 42°, en un liquide huileux incolore, qui ne s'épaissit que vers 36°.

Il bout à 216°.

Il est peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther; par l'évaporation lente de ces deux dernières dissolutions, il cristallise en aiguilles jaunes.

L'acide nitrophénique, dont les dissolutions présentent une réaction acide, donnent des combinaisons rouge écarlate ou jaune orangé.

Le *nitrophénate de soude* est rouge écarlate.

Les sels de potasse et d'ammoniaque sont jaune orangé. — Ces trois combinaisons sont solubles dans l'eau.

La dissolution de nitrophénate de soude n'est pas précipitée par le chlorure de baryum, mais elle donne des précipités rouge orangé avec les sels de plomb, de mercure, d'argent.

Le *nitrophénate de baryte* se présente sous la forme de cristaux tubulaires rouge écarlate.

Le *sel de strontiane* se dépose en cristaux jaune orangé.

(1) Fritzsche, *Journ. f. pract. chem.* T. 16, p. 508, et t. 73, p. 293.
(2) Kokscharow, *Pétersb. Acad. Bull.* T. 17, p. 273.

Le *nitrophénate de chaux* forme des aiguilles jaune orangé, qui prennent une couleur rouge en se déshydratant.

Le *sel de magnésie* est en cristaux aiguillés.

Les nitrophénates alcalino-terreux se préparent en faisant bouillir les bases pures avec l'acide nitrophénique en excès. On filtre la liqueur qui, par le refroidissement, laisse déposer le sel à l'état cristallisé.

Action des agents réducteurs. — L'acide nitrophénique, traité par le sulfhydrate d'ammoniaque, se réduit, d'après M. Hofmann, en *amido-phénol* $C^{12}H^{7}AzO^{2}$, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et cristallisable en aiguilles blanches, qui noircissent à l'air.

ACIDE ISONITROPHÉNIQUE ou *isonitrophénol.*

Formule : $C^{12}H^{5}AzO^{6}$ (Fritzsche).

Cet acide, découvert par M. Fritzsche (1), se trouve dans le résidu qui reste dans la cornue, lorsqu'on prépare le nitrophénol. C'est un isomère de ce dernier.

Cet acide s'obtient facilement, en dissolvant 4 parties d'acide phénique dans 100 parties d'eau, et ajoutant 5 parties d'acide azotique d'une densité de 1.510, qu'on a préalablement étendu de 20 parties d'eau.

Après avoir distillé la moitié de cette liqueur, les parois de la cornue sont revêtues d'une masse résineuse d'un brun foncé, et l'on obtient une liqueur dont il se sépare, par le refroidissement, des gouttes oléagineuses d'acide isonitrophénique.

On isole cet acide, en saturant par de la soude caustique concentrée, la liqueur filtrée à chaud, faisant recristalliser dans un peu d'eau chaude le précipité cristallin jaune d'isonitrophénate sodique, et décomposant la solution saturée de ce sel à 40° C. par de l'acide chlorhydrique; l'isonitrophénol cristallise en aiguilles fines, incolores ou jaunes un peu orangées, quand on évapore spontanément une solution éthérée de cet acide.

Les sels neutres, alcalins ou terreux hydratés de cet

(1) *Pétersb. Acad. Bull.* Tome 17, p. 145.

acide, sont jaunes ou jaunes-bruns; les sels anhydres sont rouge brique.

Leurs solutions précipitent les sels de plomb en orange, le nitrate d'argent en jaune-rouge ou écarlate, suivant la température, la concentration et la proportion des sels réagissant l'un sur l'autre.

ACIDE BICHLORONITROPHÉNIQUE OU *acide phénique nitrobichloré.*

Formule : $C^{12} H^{3} Cl^{2} (Az O^{4}) O^{2}$.

Ce composé, découvert en 1845, par Laurent et Delbos (1), s'obtient en traitant l'acide phénique ou l'huile de houille distillant entre 160 et 190°, d'abord par le chlore, puis par l'acide nitrique. Après avoir ajouté de l'eau au produit, on le neutralise par l'ammoniaque, on porte à l'ébullition, on sépare par le filtre une matière brune, on neutralise la liqueur filtrée par l'acide nitrique, et on fait recristalliser dans l'alcool, l'acide bichloronitrophénique, qui se dépose par le refroidissement de la liqueur.

Cet acide est jaune, soluble dans l'eau, cristallisable en prismes, forme avec les alcalis de beaux sels ressemblant aux picrates.

Le sel de potasse cristallise en lamelles très-brillantes, qui donnent, par réflexion, deux couleurs très-différentes; dans un sens, elles sont d'une belle couleur cramoisie; dans un autre, d'un jaune pur.

ACIDE BINITROPHÉNIQUE.

Syn.: *Acide dinitrophénique.*
Acide nitrophénisique.
Acide phénique binitré.

Formule : — $C^{12} H^{4} Az^{2} O^{10}$ (E. Kopp.)
$C^{12} H^{3} (Az O^{4})^{2} O, HO$. — Pelouze et Frémy.

Cet acide obtenu et parfaitement étudié par Laurent (2),

(1) *Ann. de phys. et de chim.* 1845. 3e série. Tome 19, p. 380.
(2) *Revue scientif.* T. 9, p. 124.
Gerhardt, *Traité de chimie organique.* T. III, p. 33.

en 1845, s'obtient en traitant, dans une grande capsule, l'acide phénique ou l'huile de houille, distillant entre 160° et 190°, par l'acide nitrique ordinaire (12 parties d'acide pour 10 parties d'huile). On ajoute peu à peu l'acide. L'attaque est très-violente et la masse se boursouffle considérablement, puis s'affaisse, et l'opération peut s'achever sans le secours de la chaleur extérieure.

On lave la masse avec un peu d'eau froide, afin d'enlever l'acide nitrique, puis on la traite par de l'ammoniaque étendue d'eau bouillante. On porte le tout à l'ébullition et on filtre rapidement. La solution ammoniacale est très-brune, tache la peau en jaune, et laisse déposer une matière solide brune. Après 24 heures, on décante, on redissout le dépôt brun dans de l'eau bouillante, on filtre et on laisse cristalliser. On répète ces cristallisations 4 à 5 fois et l'on obtient ainsi du binitrophénate d'ammoniaque presque pur. — En opérant sur 1 kilog. d'huile lourde, Laurent a obtenu 400 gr. de ce sel.— On le dissout dans un peu d'eau bouillante, et on le décompose par l'acide nitrique; l'acide binitrophénique cristallise par le refroidissement. On purifie cet acide par deux ou trois cristallisations dans l'alcool.

Procédés de M. Griess.— D'après ce chimiste (1), on obtient aussi l'acide binitrophénique en dissolvant l'acide picramique dans de l'alcool saturé d'acide nitreux, tant qu'il y a dégagement de gaz, distillant l'alcool et ajoutant de l'eau, qui détermine une abondante cristallisation d'acide binitrophénique.

D'après le même chimiste, cet acide est aussi obtenu en faisant réagir du carbonate de potasse sur une dissolution alcoolique de *diazodinitrophénol*:

$$\underbrace{C^{12}H^{2}Az^{4}O^{10}}_{\text{Diazodinitrophénol}} + HO = \underbrace{C^{12}H^{4}Az^{2}O^{10}}_{\text{Acide binitrophénique.}} + 2\,Az + 2\,O \text{ (employé à oxyder l'alcool.)}$$

L'acide binitrophénique cristallise en prismes droits à base rectangulaire, de couleur blonde, sans odeur, d'une

(1) *Ann. der chem. u. pharm.* 1859. T. 113, p. 201.
E. Kopp, *Moniteur scientifique.* — Gerhardt. Tome III, p. 33.

saveur peu prononcée dans le premier instant, mais devenant ensuite très-amère.

Cet acide est insoluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau bouillante, très-soluble dans l'alcool et l'éther.

Il fond vers 104°; la matière fondue se prend par le refroidissement en une masse fibro-lamellaire.

En opérant sur quelques décigrammes, on peut le distiller sans le décomposer; mais si on le chauffe brusquement dans un petit tube ou au contact de l'air, il détonne légèrement en produisant une flamme rouge fuligineuse. Il colore très-fortement en jaune la peau et les tissus en général.

L'acide chlorhydrique bouillant le dissout un peu, et le laisse cristalliser sous la forme de feuilles de fougère.

Il est soluble dans l'acide sulfurique chaud, d'où l'eau le précipite sans altération.

L'acide sulfurique fumant le dissout à l'aide d'une douce chaleur, puis tout à coup le décompose avec violence, en produisant un abondant dégagement de gaz. En saturant le liquide restant par la baryte, on obtient un sel particulier.

Le brome produit avec cet acide un dérivé bromé.

Le chlore ne paraît pas l'attaquer, même à chaud. — Un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, le convertit aisément en chloranile.

L'acide nitrique fumant le transforme en acide picrique.

Les *binitrophénates* sont de très-beaux sels jaunes ou orangés, teignant fortement les tissus en jaune; la plupart sont solubles dans l'eau et cristallisables. Ils détonnent très-légèrement à une température inférieure au point de fusion du plomb. Ils se décomposent avec ignition lorsqu'on les chauffe en vase clos.

On les prépare directement par l'acide binitrophénique et les oxydes ou leurs carbonates. Le sel de plomb s'obtient par une double décomposition.

Avec le sulfate ferreux et la baryte, l'acide binitrophénique forme un sel rouge.

Action des agents réducteurs. — En présence de l'hydrogène naissant, par exemple, zinc et acide sulfurique, l'acide binitrophénique se dissout et la liqueur devient rose.

Cet acide, ou plutôt son sel ammoniacal, chauffé avec une solution de sulfhydrate d'ammoniaque, donne une liqueur presque noire, qui dépose, par le refroidissement, de gros cristaux bruns noirâtres.

Pour avoir ces cristaux à l'état de pureté, on ajoute de l'acide acétique, on fait bouillir, puis on filtre pour séparer le soufre, et on laisse cristalliser. — Les cristaux obtenus sont recristallisés deux à trois fois dans l'eau bouillante.

Ces cristaux constituent l'acide *nitrophénamique* ou *acide binitrodiphénamique*, ou encore *acide aminitrophénylique*, qui a été découvert et étudié en 1849, par Laurent et Gerhardt (1). La réaction qui explique la formation de cet acide est la suivante :

$$\underbrace{2 . C^{12} H^4 (Az O^4)^2 O^2}_{\text{Acide binitrophénique.}} + \underbrace{12 HS}_{\text{Hydrogène sulfuré.}}$$

$$= \underbrace{C^{24} H^{12} (Az O^4)^2 Az^2 O^4}_{\text{Acide binitrodiphénamique.}} + 8 HO + 12 S.$$

Cet acide, brun-noir à l'état cristallisé, est jaune en poudre.

Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'alcool et l'éther.

Il se dissout dans l'ammoniaque avec une couleur rouge foncé.

Le *sel de potasse* se présente sous la forme de petits mamelons cristallins d'un rouge-foncé, très-solubles dans l'eau et donnant une solution brun-rouge.

Le *sel de baryte* forme de belles aiguilles rouge-brun peu solubles.

Le *sel de cuivre* est un précipité vert jaunâtre.

(1) Laurent et Gerhardt, *Comptes-rendus de l'Académie*. 1849, p. 468.

Le *sel de plomb* est un précipité brun-orangé.
Le *sel d'argent* est un précipité jaune-brun foncé.

Une dissolution éthérée d'acide nitrophénamique, traitée par un courant de gaz nitreux, donne, d'après M. Griess (1), un corps cristallin jaune, appelé *diazonitrophénol*, qui se colore en rouge par l'exposition à la lumière.

ACIDE TRINITROPHÉNIQUE OU ACIDE PICRIQUE.

Syn.: *Acide phénique trinitré.*
— *phénique trinitrique.*
— *carbazotique* (Liébig).
— *nitrophénisique* (Laurent et Dumas).
— *nitropicrique* (Berzelius).
Amer d'indigo (Hausmann). — 1788.
Acide amer.
Jaune amer (Welter).
Amer de Welter (M. Chevreul).
Acide chrysolépique (M. Schunck).
Amer au maximum (M. Chevreul).
Acide picranisique (M. Cahours).

Chimiquement, le nom d'*acide trinitrophénique* donné par Laurent, a été conservé.

Industriellement, le nom d'*acide picrique* (du grec *picros*, amer) est resté dans le langage commercial.

(1) Griess, *Ann. der chem. u. pharm.* T. 106, p. 123.

Composition centésimale de l'acide picrique.

	M. Dumas (1).			Laurent (2).		Stenhouse (3).		Cahours(4)
Carbone.	32.1	31.95	31.6	31 86	31.78	31.53	31.37	31.44
Hydrogène. . . .	1.4	1.34	1.6	1.52	1.30	1.42	1.30	1.31
Oxygène.	48.0	48.21	48.3	48.00	48.30	67.05	67.33	48.91
Azote.	18.5	18.50	18.5	18 62	18.62	»	»	18.34
	100.0	100.00	100.0	100 00	100.00	100.00	100.00	100.00

(1) Dumas, 1833, *Ann. de chim. et de phys.* 3e série, t. 2, p. 229.
(2) Laurent, *idem*, T. 3, p. 223.
(3) Stenhouse, *Annuaire de Millon et Reiset*, 1847, p. 521.
(4) *Ann. de chim. et de phys.* 3e série, t. 25, p. 28.

Historique (1). — « Signalé pour la première fois en 1788, par Hausmann (2), comme se produisant dans le traitement de l'indigo par l'acide nitrique, obtenu ensuite par Welter (3) qui le prépara, il y a soixante-treize ans, par l'aide de ce même acide sur la soie, et désigné par lui sous le nom de *jaune amer*, il fut étudié ensuite par Proust, Fourcroy, Vauquelin, et enfin en 1809, par M. Chevreul (4), qui, en l'envisageant comme formé d'acide nitrique et d'une matière végétale, donna, dès cette époque, de sa constitution moléculaire, une idée juste que les recherches ultérieures n'ont fait que confirmer depuis.

« M. Liebig (5), qui obtint en 1827 ce produit dans un état de pureté plus grande, et qui, pour la première fois, essaya d'en déterminer la composition, dans laquelle il ne crut pas devoir faire figurer l'hydrogène, n'admet pas cependant dans sa constitution la préexistence des composés nitriques, il crut devoir changer le nom d'*amer au maximum* (au maximum d'acide nitrique), que lui avait donné M. Chevreul, en celui d'*acide carbazotique*, pour rappeler qu'il était formé, d'après ses idées, de carbone, d'azote et d'oxygène unis directement.

« Mais M. Dumas (6) qui, dans son travail sur l'indigo, publia en 1833 la première bonne analyse qui ait été faite de ce corps, adopta l'idée qu'il renfermait de l'acide nitrique dans sa constitution.

(1) Extrait du *Rapport fait par M. Balard à la Société d'Encouragement*, sur une note relative à la fabrication de l'acide picrique de M. Perra. — *Bulletin de la Société*. Mai 1862.

(2) *Journal de physique*. Mars 1788.

(3) *Annales de chimie*. T. 29, p. 301.

(4) *Idem*. T. 72, p. 113.

(5) *Journ. fur chem. u. phys. V. Schweigger*. T. 49, p. 371 ; t. 51, p. 374.

Ann. de Poggend. T. 13, p. 191 ; t. 14, p. 466.

Ann. de chimie et de phys. T. 37, p. 286.

Ann. der chem. u. pharm. T. 9, p. 82.

(6) *Ann. de chimie et de phys*. T. 53, p. 178. — *Idem* (3e série) T. 2, p. 228.

« Ce ne fut qu'en 1841, que Laurent (1) reprenant et perfectionnant le travail de Runge, qui déjà, dès 1834, était parvenu à produire cet acide en traitant l'huile de houille par l'acide azotique, fit connaître le mode rationnel de dérivation de ce composé remarquable, et fixa la place qu'il doit occuper dans une classification chimique. Il le présenta comme dérivant d'un composé spécial qu'il était parvenu à isoler, l'*acide phénique*, par la substitution de trois équivalents d'acide hypoazotique à trois équivalents d'hydrogène. Le nom que lui assignait une semblable origine, dans un système de nomenclature méthodique, est donc celui d'acide *trinitrophénique*. C'est cependant celui d'*acide picrique* qui a prévalu dans la langue commerciale.

« Dès les premiers travaux auxquels donna lieu la découverte de l'acide picrique, Welter, en disant « que « ce produit était jaune, qu'il teignait les doigts en cette « couleur, et qu'il communiquait à la soie blanche une « teinte jaune que les lavages à l'eau n'affaiblissaient « pas, » semblait faire pressentir le parti que l'art de la teinture pourrait tirer de l'emploi de ce corps. Mais on conçoit qu'on ne pouvait guère songer à introduire dans la pratique industrielle un produit dont l'indigo, qui est déjà d'un prix élevé, ne fournit que le quart de son poids, par un traitement laborieux et coûteux, et la la soie une fraction plus petite encore.

« On aurait pu, sans doute, l'extraire d'une manière plus économique au moyen des résines de benjoin et baume de Tolu, qui restent après l'extraction des acides benzoïque et cinnamique, ou bien en traitant par l'acide nitrique celles du *xanthorrea hastilis*, qui, dans son état de pureté, peut en donner jusqu'à 50 pour 100 de son poids. Mais on se contenta cependant d'utiliser cette matière colorante en la produisant sur place, à la surface des tissus de laine, et mieux encore de soie, par une application ménagée de l'acide nitrique sur ces matières

(1) *Ann. de chimie et de phys.* 3e série. T. 3, p. 221.
Revue scientifique. T. 9, p. 24.

textiles azotées, qui peuvent, entre autres produits, donner lieu à une certaine quantité d'acide picrique par l'action de cet agent, imitation industrielle de ce que nous produisons malgré nous, lorsque dans le maniement de l'acide nitrique, nous tachons la peau en jaune. Ce ne fut que lorsque les travaux de Laurent eurent appris à extraire l'acide picrique d'une manière sûre et économique qu'il put être introduit dans la pratique de l'art de la teinture. C'est en 1849 qu'il a été employé pour la première fois en grand par M. Guinon (1), habile teinturier de Lyon, et que l'on a vu ainsi les produits de la distillation de la houille fournir à l'industrie le premier terme de cette série de matières colorantes si brillantes dont la fabrication, à peine à sa naissance, a pris un si grand développement.

« Laurent, en publiant en 1841, sans aucune réticence, son mémoire sur la fabrication de l'acide picrique dont il prévoyait alors l'application à l'industrie, n'avait rien laissé à faire à ceux qui voudraient mettre en pratique l'opération nouvelle dont il avait généreusement doté l'art de la teinture. Appréciation des limites de température dans lesquelles il faut opérer pour que les huiles du goudron de houille soient riches en acide phénique; séparation de ce composé au moyen des alcalis caustiques plus convenables dans leur emploi que la chaux, proposée par M. Runge; isolement de ce produit par la décomposition au moyen des acides, du composé sodé dans lequel il était en combinaison; traitement indiqué pour la séparer de l'eau; obtention enfin, à l'état cristallisé, de l'acide phénique pur, le seul corps qui ne donne que de l'acide picrique, tout était soigneusement indiqué, et il semblait que l'industrie n'eût eu, pour réussir d'une manière complète, qu'à suivre avec intelligence ses prescriptions. Cependant les produits livrés au commerce par beaucoup de fabricants montraient, par leur différence avec l'acide picrique pur, combien on avait dû souvent s'en écarter.

(1) Voir dans les *Annales de la Société nationale d'Agriculture, d'Histoire naturelle et des Arts de Lyon*, 1849, une notice sur l'acide picrique, publiée par M. Guinon.

« On vit bientôt circuler, en effet, dans le commerce, des pâtes jaunes plus ou moins humides, plus ou moins imprégnées d'acide nitrique, et dont le transport, le maniement et l'application sur les tissus présentaient des inconvénients assez sérieux pour qu'on eût cru devoir ajouter à ces pâtes des principes étrangers à l'acide picrique, utiles seulement pour lui procurer de la siccité, tels que l'alun, la farine, etc., pratiques qui, dans les circonstances ordinaires, seraient regardées comme des falsifications, mais qui, dans ce cas spécial, avaient pu être considérées par quelques personnes comme un perfectionnement utile, malgré les inconvénients de plus d'un genre qui pouvaient suivre leur emploi.

« Ces différences dans les qualités des produits s'expliquent naturellement quand on connaît la complication des huiles de goudron sur lesquelles on opère. Outre l'acide phénique (hydrate de phényle $C^{12}H^{5}O^{2}$), ces huiles lourdes contiennent encore des homologues de ce corps, l'hydrate de crésyle $C^{14}H^{8}O^{2}$, l'hydrate de phlorile $C^{16}C^{10}O^{2}$, qui doivent à la complication de leurs molécules, de bouillir à une température plus élevée que l'acide phénique. Outre ces produits oxygénés, elles renferment encore des carbures d'hydrogène. Or, par l'addition de la soude concentrée, on ne précipite pas seulement le phénate de soude, mais aussi la combinaison de cette base avec ses homologues. Ce mélange de produits sodés se trouve, en outre, imprégné mécaniquement de carbures d'hydrogène peu volatils, qui font parfois un tiers du volume de l'acide phénique lui-même. Lors donc que l'on décompose le précipité visqueux obtenu par les alcalis au moyen de l'acide sulfurique, on recueille une huile encore très-complexe, et si l'acide phénique qui s'y trouve concentré donne, par l'acide nitrique, de l'acide picrique sous la forme de cristaux, ses homologues, pour fournir un produit moins colorant, plutôt pulvérulent que cristallisable, souillé d'ailleurs d'une quantité notable d'acide oxalique auquel ils donnent nécessairement lieu, consomment en pure perte une quantité notable d'acide nitrique; le carbure d'hydrogène qui se transforme, par

l'action de cet agent, en un composé poisseux, vient, de plus, imprégner ces cristaux, et recouvrant parfois le bain de teinture de ces points gras que les fabricants appellent des *yeux*, il peut nuire sensiblement à l'application régulière de la couleur sur les tissus. »

Préparation. — L'acide picrique se produit par l'action de l'acide nitrique sur l'acide phénique, l'acide nitrophénique, l'acide binitrophénique, l'acide bromobinitrophénique, la salicyne, la saligénine, l'hydrure de salicyle, l'acide salicylique, l'acide nitrosalicylique, l'indigo, la coumarine, l'aloès, la phlorizine, la soie, les résines du benjoin, du styrax, du baume du Pérou, du *xanthorrhea hastilis*, etc.

Les procédés les plus économiques reposent sur l'emploi de l'acide phénique impur (aujourd'hui on l'emploie pur) et de la résine de *xanthorrhea hastilis* ou *gomme d'Australie.*

Préparation par l'acide phénique brut. — Procédé suivi par M. Guinon (1). — « Dans une capsule ou terrine de grès dont la capacité doit être au moins triple du volume des matières employées, on met d'abord 3 parties d'acide azotique du commerce à 36°, dont on élève la température à 60° C. On retire la capsule du feu, puis au moyen d'un tube de verre effilé à son extrémité inférieure, que l'on fait plonger dans l'acide, on verse peu à peu 1 partie d'huile de houille dont le point d'ébullition est compris entre 160° et 190° C. — Chaque addition d'essence qui traverse l'acide chaud produit immédiatement une vive réaction de laquelle résultent échauffement de la masse et dégagement tumultueux d'acide carbonique et de bioxyde d'azote. Si le liquide menace de s'extravaser, on cesse de verser de l'huile et on tempère l'action par l'addition d'un peu d'acide froid. Lorsque toute l'huile qu'on a dessein de transformer est employée, la majeure partie se trouve déjà convertie en acide picrique. Mais il

(1) Extrait du *Supplément au Dictionnaire des arts et manufactures*, p. 608, et des *Annales de la Société nationale d'Agriculture, d'Histoire naturelle et des Arts de Lyon*, 1849.

en reste beaucoup dans un état intermédiaire, sous forme d'une matière résineuse rougeâtre ; pour compléter autant que possible la transformation, on ajoute trois nouvelles portions d'acide azotique, on porte le tout à l'ébullition et l'on évapore jusqu'à consistance sirupeuse, en ayant soin de ne pas laisser la matière se dessécher ; sans cette précaution, la masse s'enflammerait.

« On peut encore préparer à froid l'acide picrique en mélangeant simplement 2 parties d'acide azotique avec 1 partie d'huile de houille. Il se produit de la chaleur, des gaz et de l'acide picrique ; mais l'effervescence est moins vive que dans le premier cas ; il se produit peu de vapeurs nitreuses, et l'on obtient une matière résineuse gluante qu'on doit traiter à chaud par l'acide azotique et faire évaporer comme précédemment.

« Le liquide sirupeux se prend, dans les deux cas, en une masse pâteuse, jaunâtre, dont le poids est d'environ le 1/6 des matières employées. Il se compose d'acide picrique, d'un peu de matière résineuse et d'acide azotique ; on sépare l'acide picrique en faisant bouillir la masse dans l'eau qui le dissout et l'abandonne ensuite par refroidissement sous forme de cristaux. Deux ou trois cristallisations le donnent à peu près pur. Mais, pour arriver à la pureté chimique, il faut le combiner à l'ammoniaque et le précipiter ensuite par un acide, puis le faire cristalliser de nouveau. Il constitue dans cet état une masse de cristaux transparents d'un jaune citron clair. »

Dans cette fabrication de l'acide picrique, M. Guinon jeune éloigne toute chance de danger, et rend l'opération régulière et tranquille en employant la disposition suivante :

Sur un fourneau on réserve 6 à 8 bains de sable, placés sur 2 rangs et formés par une cuvette métallique qu'on peut chauffer à volonté par un foyer commun. Chaque bain de sable reçoit un ballon de verre dans lequel, au moyen d'un large tube, on fait arriver sur l'acide azotique (introduit préalablement dans le ballon) de l'huile de houille ou de l'acide phénique, qui s'écoule par un entonnoir d'un récipient supérieur contenant la quantité

nécessaire à l'opération. Les robinets des vases supérieurs sont réglés de telle façon que l'instillation de l'acide phénique se fasse goutte à goutte.

La réaction se fait à froid, les produits gazeux s'échappant des ballons se condensent dans un réservoir commun en grès, suspendu par un moyen convenable entre les deux rangs de ballons et un peu au-dessous de leur col, de manière à ce que le tube de dégagement coudé qui part du bouchon du ballon s'emmanche directement dans la tubulure qui lui correspond sur le réservoir en grès.

Quand la réaction se trouve terminée, on chauffe pour transformer la résine.

Le résidu de l'opération est alors vidé dans des cristallisoirs qui peuvent être, soit des terrines, soit des touries cassées par le milieu, la partie supérieure desdites touries servant d'entonnoir.

Pour égoutter les cristaux, on met dans le fond de cet entonnoir primitif mais très-suffisant, quelques fragments de tuiles en terre très-cuite qui font l'office d'amianthe et retiennent les cristaux en séparant un liquide très-acide qu'on fait rentrer dans les opérations subséquentes. On comprend qu'on peut avoir autant de fourneaux qu'on le désire réunissant la même préparation, ou des préparations similaires auxquelles la disposition que nous venons d'indiquer convient très-bien, dès l'instant où l'on a à faire à des réactions tumultueuses et violentes. On réunit dans une cheminée commune tous les tubes de dégagement qui s'échappent des condenseurs en grès.

« Il n'est pas nécessaire, pour les besoins de la teinture, dit M. Guinon, de purifier complétement l'acide picrique; on se borne à laver à l'eau froide la masse pâteuse, pour enlever l'acide azotique en excès, puis on redissout dans l'eau bouillante, à laquelle on ajoute 100 grammes d'acide sulfurique pour 100 litres d'eau, pour séparer la matière résineuse qui reste avec l'acide picrique. La présence de cette matière donnerait à la soie une odeur désagréable et ternirait la couleur en lui laissant une nuance rougeâtre. On obtient de la sorte une liqueur

suffisamment pure, qui, étendue d'une quantité d'eau en rapport avec la nuance qu'on veut produire, peut être immédiatement employée comme bain de teinture. »

Autre procédé. — On réunit toutes les eaux-mères de la préparation du binitrophénate d'ammoniaque (voir la préparation de l'acide binitrophénique, p. 244), et on les décompose par l'acide nitrique; on met le précipité qui se produit dans une capsule, avec le résidu brun qui se forme dans la préparation de l'acide binitrophénique, puis on y verse de l'acide nitrique ordinaire et l'on porte le tout à l'ébullition. Pour purifier l'acide picrique déposé par le refroidissement du mélange, on lave celui-ci avec un peu d'eau, de manière à enlever l'acide nitrique; on sature ensuite par l'ammoniaque, on filtre, et après avoir évaporé, on fait cristalliser à plusieurs reprises. On purifie le picrate d'ammoniaque en le faisant dissoudre dans l'alcool bouillant; par le refroidissement, on obtient de belles aiguilles qu'on décompose par l'acide nitrique.

Le procédé précédent donne des proportions variables d'acide picrique, suivant la quantité d'acide binitrophénique qu'on a déjà obtenue. Si l'on ne tient pas précisément à se procurer ce dernier, on n'a qu'à faire bouillir l'acide binitrophénique impur avec de l'acide nitrique; au bout de quelques minutes, l'opération est terminée. Pour purifier l'acide picrique, on le fait cristalliser dans l'alcool. (Gerhardt.)

Procédé de M. Perra, par l'acide phénique pur. — M. Perra prépare d'abord de l'acide phénique pur par le procédé de Laurent. Traitant 100 parties de cet acide pur par 6 parties d'acide nitrique à 36°, il obtient 90 parties d'acide picrique pur, rendement qui, dans certains cas, s'élève à 110 parties.

Dans ce traitement, des dispositions sont prises pour faire revenir dans le cours de l'opération les acides nitriques faibles qui proviennent d'une première action pour condenser et utiliser les vapeurs rutilantes, et rendre ainsi à la fois l'opération plus fructueuse et moins incommode pour le voisinage.

« Sans doute, par ce mode de traitement, dit M. Balard (1), on n'obtient que les deux tiers environ de l'acide phénique que pourrait fournir l'huile de houille si elle était soumise tout entière à l'action de la soude caustique, circonstance qui, dès l'origine, a dû paraître fâcheuse à plusieurs fabricants, et a notamment engagé M. Bobœuf à conseiller de traiter par l'acide nitrique toutes les huiles précipitables par la soude. Mais M. Perra assure que cette perte est bien plus que compensée par l'emploi d'une moindre quantité d'acide nitrique, par un rendement plus abondant, et surtout par l'avantage d'obtenir un produit qui, n'étant souillé d'aucune substance étrangère, communique aux tissus la nuance jaune la plus pure et la plus vive.

« Ces qualités existent non-seulement dans l'acide picrique pur recristallisé après la dissolution dans l'acide nitrique, mais encore dans les masses citrines jaunes, à cassures cristallines, que prépare M. Perra. Elles sont à l'acide picrique pur ce que le sucre en pain est au sucre candi, et d'un prix moindre, puisqu'elles ont exigé une opération de moins ; elles peuvent remplacer, pour les opérations les plus délicates, la teinture sur soie, les verts tendres, les teintures des fleurs artificielles et l'acide picrique en cristaux isolés. La teinture n'utilise pas seulement la couleur jaune fournie par l'acide picrique ; par un traitement de l'acide phénique, toujours avec l'acide nitrique, mais moins avancé, on obtient aussi des masses rougeâtres qui contiennent de notables quantités d'acides *mono* et *binitrophéniques*, et dont la fabrication a, dès lors, consommé moins d'acide azotique. Ces produits communiquent des teintes jaune orangé plus foncées, et sont employées dans la teinture sur laine. On voit, en examinant celles que présente M. Perra, que leur cassure est aussi homogène et cristalline que celle des masses citrines.

« Elles sont entièrement solubles dans les bains de teinture, car elles ne contiennent pas de ces carbures d'hy-

(1) Rapport déjà cité.

drogène résinifiés, cause fréquente d'altération des produits analogues. Leur nuance est, en général, plus foncée, sans que les alcalis aient contribué à cette coloration, comme cela a lieu plus d'une fois. »

En saturant par de la baryte les eaux-mères de la fabrication de l'acide picrique qui constituent une masse sirupeuse non attaquable par l'acide azotique ordinaire, MM. Coblentz frères ont obtenu de beaux cristaux prismatiques que MM. Pfaundler et Oppenheim ont reconnu être du *binitrophénate de baryte* (1).

FABRICATION DE L'ACIDE PICRIQUE PAR LA RÉSINE DE XANTHORRHEA HASTILIS.

Procédé de M. CAREY-LEA (2).

M. Carey-Lea, qui a fait une étude approfondie de l'acide picrique et de ses sels, conseille d'opérer de la manière suivante, avec la résine du *xanthorrhea hastilis*.

« Dans un vase d'une capacité de 2 ou 3 litres, on introduit 150 gram. de gomme d'Australie en morceaux, que l'on recouvre avec 300 gram. d'acide nitrique de 1.42 pesant. spécif. Aussitôt que la réaction commence, on ajoute immédiatement 750 cent. cub. d'eau chaude, préparés d'avance. On chauffe légèrement pendant deux heures environ; la masse se boursouffle beaucoup, et si elle veut déborder, on l'oblige de s'affaisser par l'addition d'une très-petite quantité d'eau froide; mais il est préférable de bien régler le feu, pour pouvoir se passer de l'emploi de l'eau froide.

« On continue de chauffer jusqu'à ce que le volume soit réduit de moitié. On ajoute alors 150 gram. d'acide nitrique, et l'on continue à chauffer jusqu'à ce que le liquide soit ramené au volume qu'il occupait avant cette addi-

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris.* Nouvelle série. T. 4, p. 99.

(2) *Sillimann. Americ. Journ.* (2e série). T. 26, p. 279. — T. 22, page 180.

Répertoire de chimie pure. T. I, p. 227.

tion. Il faut encore 120 à 200 gram. d'acide pour compléter l'opération.

« Après cette dernière addition, on chauffe jusqu'à ce que le volume ne soit plus que de 120 à 150 cent. cub. Après refroidissement, on trouve une masse d'acide picrique plus ou moins solide, suivant le point auquel on a conduit la dernière concentration. — M. Carey-Lea purifie l'acide picrique ainsi préparé en le lavant d'abord à deux reprises à l'eau froide, le dissolvant ensuite dans l'eau bouillante, ajoutant 8 à 10 gouttes d'acide sulfurique par demi-litre de cette solution, faisant bouillir, filtrant, saturant par le bicarbonate de potasse, purifiant par deux cristallisations le picrate de potasse ainsi obtenu et décomposant ce sel par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique.

Autre procédé de purification de l'acide picrique,
par M. Carey-Lea.

Ce procédé pour purifier l'acide picrique est basé sur l'insolubilité des picrates alcalins dans des liqueurs alcalines froides. Pour cela, l'acide picrique est saturé par le carbonate de soude, en évitant de mettre un excès de ce sel qui dissoudrait les substances résineuses. La solution chaude est filtrée, ce qui s'opère avec facilité, puis on y verse quelques cristaux purs de carbonate de soude. En refroidissant, le picrate de soude cristallise presque aussi facilement que le faisait le picrate de potasse. Dans les eaux-mères on peut, par une décoction d'un peu de carbonate de potasse, éliminer encore de l'acide picrique.

Pour décomposer le picrate alcalin afin d'en séparer l'acide, on se sert, non pas comme d'habitude, d'acide chlorhydrique, mais d'acide sulfurique, parce qu'un excès modéré de ce dernier acide précipite en grande partie une portion d'acide picrique qui, sans cela, serait restée en solution dans les eaux-mères. D'ailleurs, un excès d'acide est nécessaire, parce qu'autrement une portion de picrate résisterait à la décomposition. Afin d'obtenir l'acide parfaitement pur, il convient de le faire, en dernier lieu, cristalliser dans l'alcool.

Autres sources industrielles pour la préparation de l'acide picrique.

1° On peut également employer, pour préparer l'acide picrique, la partie résineuse du benjoin qui reste après l'extraction de l'acide benzoïque par les alcalis; bouillie avec l'acide nitrique, elle donne une quantité considérable d'acide picrique.

Aujourd'hui, que l'acide benzoïque est produit artificiellement, le benjoin peut entrer en concurrence avec la gomme du Sénégal.

2° Le baume du Pérou fournit aussi de l'acide picrique; on n'en obtient pas avec le baume de Tolu (Gerhardt).

3° L'acide picrique qu'on obtient avec la salycine est d'une grande pureté et ne nécessite pas d'autres purifications.

Quelle que soit la matière employée, il faut la traiter par 6 à 8 fois son poids d'acide azotique, pour obtenir l'acide picrique.

PROPRIÉTÉS ET CARACTÈRES DE L'ACIDE PICRIQUE.

L'acide picrique est identique avec *l'acide picranisique* (1) de M. Cahours, et avec *l'acide chrysolépique* obtenu par M. Schunck en faisant agir l'acide nitrique sur l'aloès.

L'acide picrique cristallise ordinairement en lamelles rectangulaires allongées, jaune clair et très-brillantes; par une évaporation lente, on peut l'obtenir en cristaux

(1) D'après Gerhardt, *l'acide picranisique* est un isomère de l'acide picrique. — On le produit en faisant bouillir le *phénate de méthyle trinitré* avec une lessive de potasse moyennement concentrée.

Le picranisate de potasse traité par l'acide azotique faible donne l'acide picranisique par le refroidissement.

Suivant M. Cahours, l'acide picranisique, dit Gerhardt, diffère de l'acide picrique par la forme cristalline, le point de fusion, la solubilité et les caractères extérieurs de quelques-uns de ses sels.

Ces différences, il est vrai, ne sont pas formulées dans le mémoire de M. Cahours.

(Cahours, 1848, *Ann. de chim. et de phys.* (3e série). T. 25, p. 26.

d'une netteté parfaite, souvent d'un pouce de long; ce sont alors des prismes droits à 6 pans, et dont les bases sont remplacées par les sommets d'un octaèdre à base rhombe.

La solubilité de l'acide picrique dans l'eau n'est pas très-grande. Voici, d'après M. Marchand, quelques points de repère pour l'échelle de solubilité de cet acide :

1 part. d'acide picrique	se dissout dans	160	p. d'eau	à 5°.
—	—	86	—	15°.
—	—	81	—	20°.
—	—	77	—	22°.
—	—	73	—	26°.
—	—	26	—	77°.

La couleur des cristaux d'acide picrique peut varier, suivant les circonstances de préparation, depuis le jaune verdâtre au jaune rougeâtre ou brunâtre (E. Kopp).

Il a une saveur légèrement acide et amère (d'où son nom). Il rougit le tournesol.

Il fond par la chaleur en une huile jaune qui, par le refroidissement, se prend en une masse cristalline ; chauffé plus fort à l'air, il répand des vapeurs âcres et très-amères qui se subliment sur les corps froids. Chauffé brusquement, il se décompose avec explosion, en dégageant de l'azote, du bioxyde d'azote, de l'eau, de l'acide carbonique, de l'acide cyanhydrique et un gaz combustible, en laissant du charbon.

Il se dissout sans altération dans les acides sulfurique et azotique concentrés, d'où l'eau le précipite de nouveau.

Distillé avec du chlorure de chaux, il donne une quantité considérable de chloropicrine.

Chauffé avec un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, ou avec de l'eau régale, il donne de la chloranile et de la chloropicrine.

La chloranile dissoute dans l'ammoniaque donne un liquide rouge de sang foncé, renfermant l'*acide bichloroquinonique*.

En chauffant équivalents égaux d'acide picrique et de perchlorure de phosphore, on obtient le chlorure de tri-

nitrophényle, corps solide, jaune, qui, traité par le carbonate d'ammoniaque, se change en *picramide*, dont les cristaux sont jaunes par transmission et violets par réflexion.

Le brome n'attaque pas l'acide picrique. Il dégage des vapeurs nitreuses lorsqu'on le chauffe avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse.

Bouilli avec une lessive de potasse concentrée ou avec de la baryte, l'acide picrique est altéré. Dans le premier cas, il se dégage beaucoup d'ammoniaque, et la dissolution brune qui se produit donne, par l'alcool, un sel jaune en aiguilles. Un mélange d'alcool, d'acide sulfurique et d'acide picrique paraît donner de l'éther picrique.

Le chlorure de benzoïle transforme à chaud l'acide picrique en acide chlorhydrique et en benzoate de trinitrophényle. L'acide picrique colore la peau, la laine et la soie en jaune pur et intense.

Son pouvoir tinctorial est énorme : de l'eau renfermant un dix-millième d'acide picrique est colorée en jaune clair; avec une dilution de un trois-cent-millième, la teinte jaune est encore sensible, même sur une épaisseur de liqueur qui ne dépasse pas 3 centimètres. Un gram. d'acide picrique peut teindre 1 kilog. de soie en couleur jaune paille, nuance moyenne.

D'après les recherches de MM. Fritzsche et Eisenstuck (1), l'acide picrique forme des combinaisons définies et bien cristallisées avec certains hydrocarbures.

Le picrate de benzine cristallise en prismes rhombiques clairs.

Le picrate de naphtaline cristallise en aiguilles d'un jaune d'or.

Une autre combinaison de l'acide picrique avec un carbure que ces chimistes n'indiquent pas, cristallise en prismes rectangulaires d'un rouge rubis.

(1) Fritzsche, *Pétersb. Acad. Bullet.* T. 16, p. 150, et aussi *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences.* 1862. T. 54, p. 910. — Le travail de M. Fritzsche a été reproduit par le *Répertoire de chimie.* 1862, juillet, page 269.

Eisenstuck, *Ann. der chem. u. pharm.* T. 113, p. 169.

Picrates. — Les picrates sont en général solubles, cristallisables, de couleur jaune, amers et explosibles sous l'influence de la chaleur, surtout en vase clos.

Picrate d'ammoniaque. — Prismes droits, jaunes, à 4, à 6 ou à 8 pans ; — assez soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool.

Picrate de potasse. — Prismes droits, jaunes. — Soluble dans 260 p. d'eau à 15°, et 14 p. d'eau bouillante ; — insoluble dans l'alcool. — Il devient orangé lorsqu'on le chauffe, mais reprend sa couleur jaune en refroidissant.

Picrate de soude. — Fines aiguilles brillantes, jaunes. — Soluble dans 10 à 14 p. d'eau à 15°.

Picrate de baryte. — Prismes obliques, à base rectangulaire ; — jaune foncé. — Très-soluble dans l'eau. — Fusible et explosible.

Picrate de strontiane. — Cristaux jaunes, durs et brillants. — Assez soluble dans l'eau froide ; très-peu soluble dans l'alcool absolu et bouillant.

Picrate de chaux. — Prismes plus solubles que le sel de baryte et que le sel de strontiane.

Picrate de magnésie. — Longues aiguilles aplaties. — Très-soluble dans l'eau ; à peine soluble dans l'alcool bouillant.

Picrate de zinc. — Beaux prismes rhomboïdaux, efflorescents. — Très-soluble dans l'alcool.

Picrate de nickel. — Cristaux verts, dichroïques comme les sels d'urane ; efflorescents. Très-soluble dans l'eau et l'alcool.

Picrate de cobalt. — Aiguilles brun foncé, fondant entre 100 et 110°.

Picrate neutre de cuivre. — Petites aiguilles brillantes, vertes, efflorescentes, et fusibles à 110°.

Picrate de manganèse. — Cristaux bruns.

Picrate neutre de plomb. — Aiguilles brunes.

Sous-sels de plomb. — Poudre jaune foncé ; paillettes brillantes, talqueuses.

Picrate d'argent. — Belles aiguilles jaunes et brillantes.

Picrate de mercure. — Petits prismes jaunes. — Peu soluble dans l'eau froide.

Emploi de l'acide picrique en teinture. — L'acide picrique cristallisé est employé dans la teinture et dans l'impression.

Les nuances que l'on peut obtenir varient du jaune paille au jaune maïs, selon leur intensité. La soie devient un peu plus dure et plus raide. La laine se teint facilemant à chaud et à froid; on la mordance quelquefois avec de l'alun et du tartre pour rendre la couleur plus solide.

Le coton ainsi que les autres fibres végétales ne se teignent qu'après avoir été animalisés avec de l'albumine ou de la caséine.

Les nuances jaunes dues à l'acide picrique résistent assez bien à l'eau, — mais elles passent peu à peu par un lavage prolongé à l'eau.

Associé au carmin d'indigo, l'acide picrique donne, sur laine et sur soie, des verts très-purs et très-brillants.

On reconnaît le jaune picrique sur tissu à sa nuance et à la teinte rouge qu'il prend sous l'influence du protochlorure d'étain et d'un alcali. Cette teinte disparaît par le lavage à l'eau, et le tissu reste décoloré.

Essai des acides picriques du commerce. — On juge de la richesse de l'acide picrique du commerce par les moyens suivants :

1° On dissout 5 grammes d'acide picrique dans 100 gr. d'eau bouillante, on ajoute 200 gr. d'eau de gomme épaisse, on passe au tamis, on plaque sur laine à la planche plate, on vaporise et on lave; enfin, on compare la teinte obtenue à celle d'un produit pur type.

2° On peut aussi teindre 10 grammes de soie ou de laine, dans un bain monté avec 0 gr.01 d'acide picrique, et juger de la richesse par l'intensité de la nuance.

ESSAI PAR LES HYDROCARBURES DE LA HOUILLE.

Méthode de M. Marius Moyret, *chimiste de Lyon.*

L'essai de l'acide picrique au moyen de la benzine commerciale, a été conseillé, en 1864, par M. Marius Moyret, chimiste de Lyon, dans la note suivante, extraite des *An-*

nales de la Société des Sciences industrielles de Lyon, février 1864, p. 32.

« L'acide picrique, peu soluble dans l'eau, est assez soluble dans l'alcool et l'éther ; mais son meilleur dissolvant, non indiqué, paraît être les hydrocarbures de la houille, benzine commerciale dans laquelle il paraît être miscible en toutes proportions à chaud.

« Par le refroidissement et l'évaporation de cette solution, il se dépose en cristaux cubiques modifiés sur les faces latérales, et transparents.

« La benzine sera un réactif neutre très-utile dans les analyses, — comme pour séparer l'acide picrique de l'acide oxalique, dans les dérivés par l'action de l'acide nitrique sur les matières organiques.

L'acide picrique commercial contient quelquefois de fortes proportions d'acide borique cristallisé. Teint en jaune, il est difficile, même pour un œil exercé, de reconnaître un tel mélange, et l'acide borique se dissout dans les dissolvants usuels de l'acide picrique. La benzine sera d'un grand secours dans ce cas, ainsi que toutes les falsifications analogues par des produits solubles dans l'eau, l'alcool, etc. »

Picromètre de M. John Casthelaz.

D'après cet habile chimiste industriel, on trouvait, il y a quelques années, dans le commerce, des acides picriques de toutes sortes et de toutes qualités. On distinguait :

L'acide picrique cristallisé n° 1.
— — — n° 2.
— — en cristaux massés ;
— — en pâte n° 1.
— — — n° 2.
— — — n° 3.

Dans de telles conditions, dit avec juste raison M. Casthelaz, que devaient être les produits du bas de l'échelle? Ne rappelaient-ils pas ces préparations ou ces teintures homœopathiques à la sixième dilution !

La maison J. Casthelaz, fière à juste titre de son honorabilité, a adopté deux types seulement :

L'acide picrique cristallisé pur,

L'acide picrique pulvérulent pur ;

types que d'autres fabricants adopteront certainement et qui avant peu, figureront seuls dans le commerce.

L'usage du picromètre de M. J. Casthelaz est fondé sur la solubilité de l'acide picrique dans l'éther et dans la benzine.

Impuretés des acides picriques du commerce.

Elles sont de deux natures :

1° Les impuretés accidentelles;

2° Les impuretés additionnelles.

Les premières proviennent d'un vice de fabrication, les secondes de sophistication ou d'additions.

Impuretés accidentelles. — Elles sont dues soit aux agents employés dans la fabrication de l'acide picrique, soit à des réactions incomplètes, soit à d'autres causes que nous allons indiquer.

1° Si l'on a employé de l'acide phénique impur, contenant des huiles de houille neutres, l'acide picrique sera accompagné de composés nitreux étrangers qui se distinguent par leur insolubilité dans l'eau.

2° Si la réaction de l'acide nitrique sur l'acide phénique n'a pas été assez complète, l'acide picrique peut contenir également des produits insolubles à l'eau. Il pourra contenir aussi des acides nitrophénique ou binitrophénique qui donnent en teinture une nuance moins franche et moins vive que l'acide picrique;

3° Si l'acide picrique en pâte n'a été ni bien lavé, ni bien égoutté, il peut contenir encore de l'eau et de l'acide nitrique ;

4° Si la réaction de l'acide nitrique sur l'acide phénique ou sur certaines huiles qui l'accompagnent a été trop vive ou poussée trop loin par la chaleur, l'acide picrique peut contenir de l'acide oxalique. Le cas est rare. Ainsi, l'acide oxalique qui se trouve associé quelquefois à l'acide picrique cristallisé, peut-il rentrer bien souvent dans la catégorie des impuretés additionnelles.

Les traces d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique que contiennent les acides nitriques du commerce disparaissent au lavage, et l'on peut n'en pas tenir compte.

« *Impuretés additionnelles.* — Ce sont les plus importantes à reconnaître et à signaler.

« Si l'on trouve dans l'acide picrique (fabriqué avec ces deux seuls produits, acide nitrique et phénol), des quantités notables de sulfate de soude, nitrate de soude, chlorure de sodium, d'alun, etc., il est peu probable que ces impuretés proviennent de la fabrication, elles ont dû se trouver transportées dans l'acide picrique par voie d'addition.

« *Principe du picromètre.* — L'acide picrique pur étant soluble dans l'éther et dans la benzine, les impuretés signalées étant peu solubles ou insolubles dans ces deux dissolvants, il en résulte un moyen simple, prompt et facile de les séparer.

« En traitant l'acide picrique à essayer par vingt fois son poids d'éther sulfurique rectifié, ou par le benzol en excès, l'acide picrique est dissous ; les impuretés, acide oxalique, alun, sels à base de soude, etc., restent insolubles.

« Le picromètre consiste en un tube gradué resserré à sa partie inférieure. L'espace resserré contient à peu près 1 gramme d'acide picrique pulvérisé. Le tube qui suit l'espace resserré est divisé en quatre parties pouvant contenir chacune 5 grammes d'éther, soit ensemble 20 grammes d'éther. Le tube est bouché à l'émeri pour éviter l'évaporation du dissolvant.

« *Essai de l'acide picrique à l'éther.* — La manière de procéder pour essayer l'acide picrique par l'éther, au moyen du picromètre, est des plus simples. Il suffit de prendre un échantillon, aussi conforme que possible, de l'acide picrique à essayer, mélanger, pulvériser et bien diviser ledit acide, en peser 1 gramme, le placer dans le picromètre, verser l'éther sulfurique jusqu'à la quatrième division, soit une quantité de 20 grammes, agiter pendant quelques instants.

« Si l'acide picrique est pur, il se dissoudra en totalité dans l'éther. Si l'acide est mélangé, les impuretés insolubles se réuniront dans la partie inférieure du tube, et il sera facile d'en apprécier les proportions.

« Si l'on veut procéder plus rigoureusement et peser le dépôt insoluble, une bonne précaution à prendre consiste à le laver avec 5 grammes d'éther et à renouveler une seconde fois ce lavage, pour enlever ainsi les dernières traces d'acide picrique. Après cette élimination, il sera facile de déterminer la nature du dépôt insoluble par les procédés ordinaires d'analyse.

« *Essai de l'acide picrique par le benzol.*—MM. Depouilly, auxquels j'avais indiqué le mode d'essai de l'acide picrique à l'éther, recommandent l'essai au moyen du benzol dans les deux cas suivants :

« 1° Lorsqu'on veut constater la présence d'eau, d'acide minéral liquide (principalement d'acide nitrique) ou d'un sel hydraté que peut contenir l'acide picrique;

« 2° Lorsque l'on veut apprécier plus sûrement la quantité d'acide oxalique.

« En effet, l'acide oxalique, légèrement soluble dans l'éther, est complétement insoluble dans le benzol. Le benzol ne dissolvant ni les sels à base de soude signalés précédemment, ni l'alun, ces derniers restent insolubles et se précipitent comme dans l'essai à l'éther.

« Le benzol est moins bon dissolvant de l'acide picrique que l'éther, et il faut chauffer légèrement pour faciliter la dissolution. Dans ces conditions, mieux vaut n'opérer que sur un demi-gramme du produit à essayer, et plonger le tube d'essai dans l'eau tiède, pour aider la dissolution de l'acide picrique.

« *Essai de l'acide picrique par voie humide.* — Les picrates sont, en général, très-solubles. Les picrates de soude, de chaux, de baryte, de fer, de bioxyde de mercure et d'argent sont très-solubles.

« Les picrates les moins solubles sont ceux de plomb, de protoxyde de mercure et de potasse.

« La différence de solubilité du picrate de potasse et

du picrate de soude, fournit un excellent moyen pour reconnaître et distinguer les sels à base de potasse de ceux à base de soude.

« L'acide picrique dissous, versé dans une solution d'un sel de potasse, donne immédiatement un précipité jaune de picrate de potasse.

« Pour essayer l'acide picrique, on le dissout dans l'eau distillée, on le traite successivement par les réactifs suivants, qui ne doivent donner aucun précipité, si l'acide picrique est pur :

« 1° Par l'eau de chaux : s'il y a précipité, il sera formé de sulfate ou d'oxalate de chaux, indiquant la présence de sulfate de soude, d'alun ou d'acide oxalique;

« 2° Par l'eau de baryte : s'il y a précipité, il sera formé de sulfate ou d'oxalate de baryte; ce dernier sel est soluble dans l'acide nitrique, tandis que le sulfate est insoluble dans le même réactif. Ces précipités indiquent la présence des mêmes impuretés que ci-dessus;

« 3° Par le nitrate d'argent : s'il y a précipité caillebotteux, il sera formé de chlorure d'argent soluble dans l'ammoniaque, indiquant la présence du chlorure de sodium.

« L'eau de chaux, de baryte et le nitrate d'argent, dans ces essais, pourraient être remplacés par les picrates dissous des bases correspondantes. Un acide picrique pur à ces réactifs, peut contenir encore des nitrates, mais ces sels seront décelés par l'essai à l'éther au moyen du picromètre.

« Les résultats obtenus par voie humide servent ainsi de contrôle aux indications du picromètre, et, quand ces modes d'essai seront connus et adoptés, les acides picriques du commerce ne seront plus sujets à contenir ces impuretés additionnelles qu'il importe tant au consommateur de reconnaître et de repousser. »

DÉRIVÉS PAR RÉDUCTION DE L'ACIDE PICRIQUE.

Comme les acides mononitrophénique et binitrophénique, l'*acide trinitrophénique*, ou acide picrique, traité par les agents réducteurs, donne des dérivés, dont quelques-uns sont aujourd'hui employés comme matière colorante.

Sous l'influence des réducteurs alcalins, l'acide picrique se change en *acide picramique;* avec les réducteurs neutres ou acides, les phénomènes sont différents et varient en raison de certaines conditions qu'il est difficile de saisir.

ACIDE PICRAMIQUE.

Syn. : *Acide nitrohématique* (Woehler).
Acide dinitrophénamique (Pelouze et Frémy).

Cet acide a été découvert par Woehler, qui le décrivit sous le nom d'*acide nitrohématique.*

L'étude de ce corps fut reprise par M. Aimé Girard, qui démontra l'identité de l'acide picramique avec l'acide nitrohématique. C'est à cet habile chimiste que l'on doit les premières notions très-exactes sur l'acide picramique.

Procédé de Woehler (1). — Ce savant préparait le produit qu'il appelait *acide nitrohématique* en dissolvant 1 partie d'acide nitropicrique et 7 parties de sulfate de protoxyde de fer dans l'eau chaude, ajoutant ensuite une solution bouillante de baryte caustique. Il obtenait une liqueur d'un rouge très-foncé, renfermant le sel de baryte d'un acide nouveau coloré en rouge.

Pour isoler l'acide, il éliminait l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique, précipitait la liqueur par l'acétate de plomb, filtrait, lavait le nitrohématate de plomb rouge-brun, avec de l'eau froide, et le décomposait enfin par de l'hydrogène sulfuré.

La liqueur filtrée, évaporée fortement, laissait ensuite déposer l'acide nitrohématique en petits cristaux bruns.

(1) *Poggendorff, Annalen*, T. XIII, p. 448.

Gerhardt émit le premier l'opinion que l'acide isolé par Wœhler n'était autre chose que de l'acide picramique impur; cette prévision fut confirmée par MM. Aimé Girard et Pugh.

Procédé de M. Aimé Girard (1). — Ce chimiste prépare l'acide picramique en saturant l'acide picrique en solution alcoolique par l'ammoniaque, et traitant la solution par un excès de gaz hydrogène sulfuré. La liqueur se colore en rouge très-intense et laisse déposer une masse de cristaux d'un rouge foncé.

En distillant les eaux-mères alcooliques, il se dépose du soufre, et l'on obtient une nouvelle quantité de ces cristaux rouges. Ceux-ci, comme les premiers, constituent le *picramate d'ammoniaque*.

En dissolvant ce sel dans l'eau bouillante, ajoutant un excès d'acide acétique, et laissant refroidir, l'acide picramique cristallise, au bout de quelque temps, sous la forme de tables ou d'aiguilles rouge grenat très-brillantes, formées de prismes rhomboïdaux terminés en biseau.

L'acide picramique est facilement soluble dans l'alcool et l'éther, peu soluble dans l'eau, même chaude. — Sa solution alcoolique saturée est rouge.

Pulvérisé, sa poudre est d'un rouge orangé.

Il a une saveur légèrement amère.

Il fond à 165° et cristallise par le refroidissement; à une température plus élevée, il se décompose en dégageant des vapeurs goudronneuses, et en laissant un résidu de charbon.

Une goutte d'ammoniaque, ajoutée à une solution alcoolique d'acide picramique, donne une teinte rouge d'une remarquable intensité.

L'acide picramique est soluble, en rouge, sans altération, dans l'acide sulfurique étendu et dans l'acide chlorhydrique.

L'acide sulfurique concentré le charbonne.

(1) *Comptes-rendus de l'Académie.* T. 42, p. 59, et tome 36 (1853), p. 421.

L'acide nitrique concentré le fait revenir à l'état d'acide picrique.

Une dissolution alcoolique d'acide picramique, traitée par un courant d'acide nitreux, laisse déposer, d'après M. Griess (1), des lamelles d'un jaune de laiton (diazodinitrophénol).

Le docteur C. Weyl, d'Ottweiler (Prusse rhénane), montrait à l'Exposition universelle de 1867, à la classe 44, nº 32, de *l'acide picramique jaune orangé* et *orangé rouge*, qu'il vend 30 fr. le kilogramme.

Picramates. — Les sels formés par l'acide picramique sont remarquables par la beauté de leurs nuances; ils sont solubles dans l'eau et susceptibles de cristalliser.

Ils jouent le rôle de matières colorantes, capables de se fixer sur les fibres animales, mais aucune application importante et réellement industrielle n'a été faite jusqu'à présent de leurs propriétés tinctoriales.

Picramate d'ammoniaque. — Se décompose par une ébullition prolongée, et laisse déposer une poudre brune.

Il ne s'altère pas à 100°, — s'effleurit à 135°, en perdant de l'ammoniaque; fond à 165°, et se décompose à une température plus élevée.

Picramate de potasse. — Tables rhomboïdales, allongées, rouges et transparentes, — peu soluble dans l'alcool, — ne s'altère qu'à une température élevée. — On l'obtient par le sel ammoniacal ci-dessus, et la potasse.

Picramate de baryte. — Petites houppes soyeuses, formées d'aiguilles rouges et dorées. Peu soluble dans l'eau et dans l'alcool. A 200° il ne subit aucune altération. — Se produit par le sel ammoniacal et le nitrate de baryte.

Picramate de cuivre. — Précipité amorphe vert jaunâtre. — Insoluble dans l'eau et l'alcool, soluble dans les acides et dans l'ammoniaque.

Picramate de plomb. — Poudre orangée, soluble dans l'eau, dans l'ammoniaque et les acides. — Insoluble dans

(1) *Ann. der chem. und pharm.* T. 106, p. 123.

l'alcool. Détonne avec violence par la chaleur. S'obtient par double décomposition.

Picramate d'argent. — Précipité rouge, entièrement amorphe et anhydre. — Insoluble dans l'alcool et l'eau froide. — Décomposable par l'eau bouillante.

Ne noircit pas à la lumière.

Se décompose vers 140°.

Les picramates solubles ne précipitent pas les sels de fer, de manganèse, de cobalt, de nickel, — mais précipitent les sels de mercure en rouge ocreux.

ACTION D'AUTRES AGENTS RÉDUCTEURS SUR L'ACIDE PICRIQUE.

Procédé de M. Roussin (1). — Si l'on fait réagir dans un ballon spacieux, 15 parties d'acide chlorhydrique pur, 1 partie d'acide picrique cristallisé, et 5 parties de grenaille d'étain, on remarque qu'en chauffant le mélange, une réaction très-vive se déclare bientôt; tout l'acide picrique disparaît et la liqueur devient limpide, quelquefois incolore, quelquefois légèrement colorée en brun. Par le refroidissement, il se dépose une grande quantité de cristaux nacrés, qui, exprimés, dissous dans un peu d'eau, débarrassés par l'hydrogène sulfuré de l'étain qui reste, donnent, par l'évaporation dans le vide, des cristaux blancs, brillants, très-solubles, constituant le chlorhydrate d'une nouvelle base.

La solution de ce chlorhydrate absorbe rapidement l'oxygène et prend une coloration *bleu-violet très-riche et très-intense*. Les oxydants ordinaires, tels que : acide azotique, perchlorure de fer, bichromate de potasse, produisent le même effet, mais d'une manière plus marquée encore.

Procédé de M. Carey-Lea (2). — Suivant ce chimiste,

(1) *Bulletin de la Société chimique*. 1861, p. 60, n° 3.
Traité des matières colorantes de M. Schutzenberger.

(2) *American Journal of Science*. N° 95. — 1861.
Traité des matières colorantes de M Schutzenberger.

une dissolution alcoolique d'acide picrique, traitée par la limaille de fer et l'acide acétique, fournit un liquide bleu intense. Au bout d'une demi-heure de contact avec l'air, la coloration passe au brun, et il se dépose une poudre grise. La coloration bleue est décolorée par les alcalis et ne subit aucun changement sous l'influence des acides.

Autre procédé.—L'acide picrique, mis pendant quelques heures en contact avec du zinc et de l'acide sulfurique, éprouve une même réduction. En ajoutant de l'alcool à la dissolution obtenue, et en la faisant bouillir avec du carbonate de potasse, on obtient une liqueur violette qui brunit lorsque le carbonate est en excès; les acides ramènent la coloration bleue au violet.

Toutes ces colorations sont malheureusement très-fugitives.

Procédé de M. Pugh (1). — D'après ce chimiste, lorsqu'on fait réagir sur l'acide picrique un grand excès de protosulfate de fer, ajoutant ensuite de la soude caustique, puis filtrant, on obtient une liqueur incolore qui, par l'addition d'un acide, passe au bleu foncé. Cette teinte devient successivement pourpre, puis jaune, et enfin brun sale, au contact de l'air.

Tous ces phénomènes sont évidemment du même ordre que la production de l'acide picramique, mais leur étude réclame encore de nouvelles expériences. Jusqu'à présent l'industrie n'a pas encore tiré parti de toutes ces réactions intéressantes.

ACTION DU CYANURE DE POTASSIUM SUR L'ACIDE PICRIQUE.

ROUGE D'ACIDE PICRIQUE. — Syn. — *Acide isopurpurique.*
Acide picrocyanique.
Homorcéine.
Grenat soluble (Casthelaz).

Des solutions chaudes concentrées d'acide picrique et de cyanure de potassium donnent, par leur mélange, une

(1) *Ann. der chem. und pharm.* T. 96, p. 83.

liqueur qui prend immédiatement une coloration violet pourpre très-foncé, et se remplit de cristaux fins à éclat métallique verdâtre constituant l'*isopurpurate de potasse,* sel identique au purpurate de potasse obtenu avec l'acide urique.

M. Carey-Lea a signalé le premier cette réaction comme moyen de reconnaître la présence de l'acide picrique.

Cette réaction fut ensuite étudiée avec soin par M. Hlasiwetz (1).

MM. Bœyer, Nicklès, Kopp, Armand Dolfus, ont aussi étudié ce corps à divers points de vue.

Mode de préparation. — On dissout 2 parties de cyanure de potassium (préparé par la méthode de Liebig) dans 4 parties d'eau à 60°, et on y verse graduellement, et en agitant, la solution de 1 partie d'acide picrique dans 9 parties d'eau bouillante. La liqueur répand l'odeur d'ammoniaque et d'acide cyanhydrique, et se prend en un magma cristallin. On jette sur une table, on exprime, on délaie dans un peu d'eau, on filtre de nouveau et on lave à l'eau froide. Le résidu est purifié par dissolution dans l'eau bouillante et par cristallisation.

L'isopurpurate de potasse est peu soluble dans l'eau froide, et plus soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool étendu. Il a une grande force colorante, la solution aqueuse est pourpre foncé. Il détonne fortement à 215°. — Il est également décomposé, mais à la température ordinaire sous l'influence de l'acide sulfurique concentré.

La solution de ce sel est précipitée par les sels d'argent, de plomb, de mercure et de baryte.

Ce sel est insoluble dans une solution concentrée de carbonate de potasse.

L'acide de l'isopurpurate de potasse est, d'après M. Hlasiwetz, isomère de l'acide purpurique de la murexide, $C^8H^5Az^5O^6$. — D'après M. Bœyer (2), la formule

(1) *Rapports de l'Académie de Vienne.* 1857.
. *Ann. der chem. und pharm.* T. 105, p. 289.
(2) *L'Institut.* 1859.

de cet acide serait $C^8H^3Az^5O^5$ qui ne diffère de la précédente que par H^2O en moins.

L'acide isopurpurique paraît bibasique ; il est difficile de préparer des isopurpurates neutres.

D'après M. Hlasiwetz, la formation de cet acide s'explique aisément par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{12}H^3Az^3O^{14}}_{\text{Acide picrique.}} + \underbrace{3(C^2AzK)}_{\text{Cyanure de potassium.}} + 2HO$$

$$= \underbrace{C^{16}H^5Az^5O^{12}}_{\text{Acide isopurpurique.}} + C^2O^4 + AzH^3$$

Il paraît renfermer 2 équiv. d'azote sous forme d'acide hypoazotique.

Cet acide ne peut être isolé sans qu'il se décompose immédiatement comme l'acide purpurique lui-même. — Ce caractère et quelques autres font considérer l'acide isopurique, par MM. Kopp (1) et Nicklès, comme l'acide purpurique lui-même.

MM. Schutzenberger et A. Dolfus ne partagent pas cette opinion. — Ainsi les isopurpurates ont des propriétés détonnantes que ne possèdent pas les vrais purpurates.

M. Armand Dolfus qui a préparé l'isopurpurate de potasse avec deux espèces de cyanure de potassium, dit formellement (2) que les propriétés tinctoriales de l'isopurpurate diffèrent totalement de la murexide à laquelle la potasse caustique communique une magnifique couleur pensée, propriété que ne possède pas l'isopurpurate.

Ce corps offre, d'après M. Dolfus, une grande analogie avec l'extrait d'orseille du commerce. — Comme ce dernier produit, on obtient avec l'isopurpurate de potasse par teinture sur soie et sur laine, les nuances grenat et puce surtout, avec addition d'un peu d'acide acétique ou tartrique ou d'alun. Le coton albuminé prend la même nuance. Le sublimé corrosif ne facilite pas la teinture, et

(1) *Répertoire de chimie pure*. 1859.
(2) — — *appliquée*. T. 3, p. 280.

additionné d'indigo soluble, l'isopurpurate donne des tons puce foncés et noirs.

Ce corps partage avec la murexide la propriété d'être instable à la vapeur qui, pour tous les tissus, change la nuance grenat en orange. Par une exposition au soleil, la nuance est restée assez fixe, moins pourtant que celle de l'orseille.

Les corps réducteurs font presque tous passer la murexide à l'orange et exercent du reste la même action sur l'isopurpurate pur. Ainsi, si l'on chauffe ce corps avec un peu d'acide acétique dans un vase en cuivre, la solution devient orange.

Isopurpurate de soude. — Plus soluble que le sel de potasse — en cristaux, il est vert métallique; sa solution est rouge pourpre. On le prépare par l'action du cyanure de sodium sur l'acide picrique.

Isopurpurate d'ammoniaque ou *isomurexide.* — Se prépare en mélangeant des solutions concentrées chaudes du sel de potasse et de sel ammoniac. Il se dépose en cristaux cunéiformes, brun-rouge, à reflets verts métalliques.

Il est peu soluble dans l'eau froide, mais se dissout en pourpre magnifique dans l'eau bouillante.—Chauffé brusquement, il brûle instantanément comme de la poudre.

Isopurpurate de baryte. — Précipité presque rouge cinabre; — s'obtient par double décomposition.

Isopurpurate de chaux. — Belles aiguilles vertes, offrant l'éclat métallique.

Se prépare aussi par double décomposition.

Acide picrocyanique. — D'après M. A. Bœyer, si on mélange une dissolution étendue de cyanure de potassium avec une dissolution de picrate de soude, la liqueur se colore au bout de quelque temps en rouge et laisse déposer au bout de 12 heures un précipité rouge volumineux, formé d'aiguilles microscopiques. Ces cristaux sont insolubles dans une dissolution de cyanure de potassium; mais ils sont solubles dans l'eau pure chaude, et la dissolution laisse déposer, par le refroidissement, des cristaux vert foncé. Ces cristaux constituent le sel de

potasse d'un acide particulier, qui n'a pu être isolé, et que M. Bœyer a appelé *acide picrocyanique*.

Acide métapurpurique. — Selon MM. Oppenheim et Pfaundler, lorsqu'on traite l'acide binitrophénique par le cyanure de potassium, on obtient un acide ou plutôt le sel de potasse d'un acide (métapurpurique) rouge foncé, d'un éclat métallique, soluble dans l'eau et l'alcool avec une couleur cramoisie très-intense. La couleur rouge est trop instable pour servir à la teinture. L'acide métapurpurique n'a pu être isolé.

Le rouge d'acide picrique ou *isopurpurate de potasse*, fabriqué d'après le procédé de M. Hlasiwetz, a été breveté en France au nom de M. Guinon jeune, de Lyon. (*Brevet du* 2 *mai* 1864. — N° 62,894.)

D'autre part, la même réaction est exploitée par M. J. Casthelaz pour fabriquer le *grenat soluble* que la maison Chalamel, de Puteaux (Seine), est parvenue à appliquer d'une manière sérieuse à la teinture de la laine.

MEMENTO POUR L'ACIDE PICRIQUE.

Les chimistes qui se sont occupés de l'acide picrique, à tous les points de vue, sont nombreux. A la suite des sources que nous avons déjà citées, nous mentionnerons les suivantes :

M. Woehler, *Ann. de Poggend.* T. 13, p. 488.

R.-F. Marchand, *Journ. fur Prakt. Chem.* T. 23, p. 363. — T. 26, p. 397. — T. 32, p. 35. — T. 44, p. 91. — T. 54, p. 191.

Stenhouse, *Ann. der Chem. und Pharm.* T. 57, p. 84.

Dumoulin, *Compt.-rend. de l'Acad.* T. 32, p. 879.

Schabus, *Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. zu. Wien.* (Académie de Vienne). — Novembre 1850, p. 390.

E. Kopp, *Ann. de Chim. et de Phys.* 3e série. T. 13, p. 233.

Gerhardt, *Traité de Chimie organique.* T. 3, p. 38 et suiv.

Berzelius, *Traité de Chimie.* — 2e édition française.

Millon et Reizet, *Annuaire.*

FRITZSCHE, *Pétersb. Acad. Bullet.* T. 16, p. 150.
EISENSTUCK, *Ann. Chem. und Pharm.* T. 113, p. 169.
E. ROBIQUET, *Journ. de Pharm.* 3e série. Tome 13, p. 44, et t. 14, p. 179.
MULDER, *Journ. fur Prakt. Chemie.* T. 48, p. 1.
SCHUNCK, *Ann. der Chem. und Pharm.* T. 65, p. 234.

ACTION DE L'ACIDE AZOTOSULFURIQUE SUR L'ACIDE PHÉNIQUE.

ROTHINE OU PHÉNICIENNE.

Matière colorante brune.

(Brevet du 29 mai 1863. — No 58,727. — Additions du 4 juillet 1863 et du 18 mai 1864).

Procédés de M. J. ROTH.

Cette matière colorante a été découverte en 1863 par M. Jules Roth (1). Depuis, elle a été produite à Mulhouse sur une assez grande échelle.

Elle se produit par l'action de l'acide azotosulfurique sur l'acide phénique liquide ou mieux cristallisé. — Les proportions indiquées par M. Jules Roth, comme les plus favorables à la production de la phénicienne, sont :

10 à 12 kilog. d'acide azotosulfurique concentré pour 1 kilog. d'acide phénique.

Dans son brevet, M. J. Roth parle aussi de l'action de l'acide azotosulfurique sur l'aniline.

Le procédé de fabrication est fort simple, il suffit de verser l'acide azotosulfurique sur l'acide phénique ou sur l'aniline, et de laisser réagir. Dès que les deux acides sont en contact, ils s'attaquent avec une grande violence, avec dégagement abondant de vapeurs nitreuses.

Quand toute réaction a cessé, on ajoute au mélange de nouvelles quantités d'acide azotosulfurique, jusqu'à ce qu'une dernière addition d'acide ne développe plus de

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse.* Novembre 1864. — T. 34, p. 439.
Rapport de M. E. Dolfus. — Même bulletin. T. 34, p. 500.

vapeurs rouges. — Les additions d'acide doivent se faire successivement et par portions, pour éviter que la masse ne s'échauffe, et que l'acide phénique ou l'aniline qui se volatilise dans cette circonstance ne prenne feu.

Après le traitement de l'acide, l'opération est terminée. On jette alors la liqueur acide dans une grande quantité d'eau. Il se forme aussitôt un abondant précipité brun, qui, recueilli, lavé et séché, constitue la *phénicienne*. — On s'assure que la liqueur acide ne renferme plus de matière colorante en dissolution, quand elle ne se trouble plus par l'eau.

Le lavage du précipité brun est très-long, plusieurs jours sont nécessaires pour enlever tout l'acide. Cependant, pour l'usage de la teinture, un lavage incomplet est suffisant.

Propriétés. — La phénicienne est, comme nous l'avons dit en commençant, une matière colorante brune. — Elle est peu soluble dans l'eau froide, complétement insoluble dans l'eau chaude ou bouillante, très-soluble, au contraire, dans l'éther, l'alcool et l'acide acétique, dont on peut augmenter le pouvoir dissolvant en y faisant dissoudre préalablement de l'acide tartrique cristallisé. — Elle se dissout avec une grande facilité dans les alcalis, tels que la potasse, la soude, l'ammoniaque, la chaux caustique.

Elle fond à une basse température en devenant noire, et se comporte dans ce cas, comme une véritable résine.

La *phénicienne* de M. J. Roth est un mélange de deux matières colorantes, l'une jaune, l'autre noire, jouissant des mêmes propriétés tinctoriales.

Propriétés tinctoriales.— D'après M. E. Dolfus, la phénicienne, quoique moins brillante de nuance que le rouge et le violet d'aniline, est cependant de toutes les matières colorantes dérivées du goudron, celle qui fournit les nuances les plus variées et les plus solides.

Suivant les mordants employés, elle résiste en effet à l'action oxydante de la lumière solaire, et même de l'hypochlorite de chaux.

Elle teint la soie et la laine sans mordant.

Les nuances auxquelles elle donne naissance sont du

genre Havane, mais surpassent en pureté et en éclat les nuances analogues fournies par des mélanges d'extraits de bois et d'orseille. — Elle présente certaines analogies frappantes avec le cachou, et comme la matière colorante de cette dernière matière, les sels métalliques oxydants en rehaussent considérablement les nuances.

Soie et laine. — Sur soie et sur laine, les nuances données par la phénicienne varient du grenat foncé au chamois foncé, suivant la force des bains de teinture et des oxydants employés.

Coton. — Les tissus de coton mordancés au stannate de soude et au tannin, absorbent la phénicienne et prennent une nuance bois foncé, par un passage au chromate de potasse à chaud, mais la nuance vire au bleu par les alcalis, et la matière colorante est enlevée par le savon, ce qui ne se présente pas pour les tissus de soie et de laine.

Impression. — Des essais nombreux sur l'emploi de la phénicienne à l'impression, même sur soie et sur laine, n'ont pas présenté un grand intérêt, et appliquée sur tissus de ces matières par la teinture, elle a perdu toute vivacité par le vaporisage.

Imprimée sur coton, vaporisée et passée au chromate, elle fournit un grenat foncé qui est altéré par les alcalis. Il en est de même de la couleur appliquée sur coton. — Enfin, traitée par son poids d'acide nitrique concentré, elle donne, même à froid, une pâte résineuse qui se dissout en brun foncé dans l'ammoniaque, dissolution qui donne à l'impression sur laine et sur soie, des nuances bois assez vives, mais qui se rapprochent beaucoup des nuances obtenues par des mélanges d'orseille et de farine.

BRUN SUBSTANTIF DE PHÉNYLE POUR LA TEINTURE.

Procédé de M. V. Kletzinsky (1).

Jusqu'à présent, on a préparé une matière colorante brune avec l'acide phénique, au moyen de l'acide chro-

(1) *Chemisch-technisches Repertorium*, par le Dr E. Jacobsen. *Le Technologiste*. Juin 1866.

mique, et il est probable que l'oxyde de chrome agit comme mordant, et que le brun de phényle devient ainsi une couleur adjective (1). Mais on peut préparer un brun de phényle substantif d'une égale beauté, applicable à tous les tissus en matières animales, en dissolvant l'acide phénique dans la quantité nécessaire pour cet objet, de lessive de soude ou d'ammoniaque caustique, décomposant la solution concentrée et récemment préparée par le chlorure de chaux ou l'hypochlorite de soude, et laissant en repos jusqu'à ce que la liqueur ait passé du vert au bleu foncé. Si on aiguise légèrement cette liqueur avec de l'acide chlorhydrique, on a un bain substantif riche pour teindre en brun les tissus en matières animales. Ce passage au vert et au bleu de l'acide phénique, dans une solution ammoniacale par le chlorure de chaux, est d'ailleurs une réaction très-délicate pour constater la présence de cet acide.

CHAPITRE IV.

RÉACTIONS DIVERSES, COLORÉES, PRODUITES AVEC L'ACIDE PHÉNIQUE ET LA CRÉOSOTE.

DÉRIVÉS DE L'ACIDE SULFOPHÉNIQUE.

Réactions indiquées par M. P. MONNET (2).

L'*acide sulfophénique* ou *acide phénylsulfurique* ou *sulfate de phényle acide*, se forme par l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'acide phénique ; le mélange s'échauffe, et au bout de 24 heures, si l'on ajoute assez d'acide sulfurique, l'eau ajoutée ne produit plus de précipité huileux. Le mélange saturé par le carbonate de

(1) Les couleurs dites adjectives sont celles qui ont besoin, pour se fixer, de l'intervention d'un mordant.

Les couleurs dites substantives sont celles qui se fixent sans l'intervention d'un mordant, comme les couleurs d'aniline sur laine et soie.

(2) *Société industrielle de Mulhouse.* — Séance du 25 septembre 1861. — Bulletin d'octobre 1861.

baryte donne du sulfate de baryte insoluble, et du sulfophénate de baryte soluble. On filtre, on évapore et on obtient une masse cristalline que l'on purifie par une cristallisation dans l'alcool bouillant. Par le refroidissement, il se dépose une bouillie blanche de sulfophénate de baryte; en décomposant ce sel par une quantité convenable d'acide sulfurique, filtrant et évaporant dans le vide, on obtient l'acide sulfophénique à l'état sirupeux.

Cet acide est susceptible de donner quelques réactions colorées sous l'influence de certains corps.

Suivant Gerhardt, on produit une solution d'un violet magnifique, en faisant tomber quelques gouttes de perchlorure de fer dans une solution très-étendue d'acide sulfophénique. Ce violet a résisté à toutes les tentatives faites pour l'obtenir à l'état de pureté, et même assez concentré pour se fixer sur tissus.

M. P. Monnet a constaté que l'action prolongée à froid du bioxyde d'azote sur l'acide sulfophénique est susceptible, suivant le degré de saturation, de produire d'abord du rouge, puis du violet et du bleu. Contrairement aux autres réactions de l'acide phénique, ces couleurs ne maintiennent leurs nuances primitives qu'au contact des acides forts; l'eau les vire au jaune opalin, et par l'addition d'ammoniaque on obtient une liqueur d'un vert plus ou moins bleu, mais toujours très-beau.

Dans les essais faits pour colorer les tissus, nous avons obtenu des résultats assez médiocres, vu le peu d'affinité de ces matières colorantes.

Une deuxième réaction étudiée par M. P. Monnet, et extrêmement curieuse, c'est l'action de l'iodure d'amyle sur l'acide sulfophénique (sulfate de phényle). A 25 grammes de sulfate de phényle, on ajoute 15 grammes d'iodure d'amyle. Les deux liquides ne réagissent pas à froid et ne se mélangent qu'imparfaitement; on chauffe à 130° centigrades, la réaction commence, il se dégage d'abondantes vapeurs d'iode, l'ébullition est soutenue jusqu'à expulsion complète de ce dernier; le ballon est retiré du feu, il contient une masse sirupeuse jaune orangé que les acides font virer au jaune vif.

Par les alcalis dilués on obtient une belle matière colorante rouge, très-abondante, ressemblant à s'y méprendre, à une solution de rouge d'aniline. Les acides ramènent cette couleur au jaune.

Ce corps présente la plus grande analogie avec l'acide rosolique.

BRUN D'ACIDE SULFOPHÉNIQUE.

Procédé de M. ALFRAISE.

(Brevet du 8 octobre 1863. — N° 60,358).

M. Alfraise prépare tout d'abord de l'acide sulfophénique (1) bien soluble dans l'eau, puis il fait réagir sur la solution aqueuse de cet acide, une solution d'azotate de potasse ou tout autre oxydant.

Le mélange est évaporé jusqu'à consistance d'extrait.— Le produit brun se forme dès 100° C. — Il est soluble dans 10 parties d'eau et teint, sans mordant, la laine, la soie, les peaux et les plumes.

ACTION DU PERCHLORURE DE PHOSPHORE SUR L'ACIDE PHÉNIQUE.

Phosphate de phényle et benzonitrile.

Une réaction très-intéressante est celle qui résulte de l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide phénique.

Cette réaction a été faite pour la première fois en 1841 par Laurent (2). Il se produit de l'oxychlorure de phosphore et un corps huileux qui est un mélange de chlorure de phényle et de phosphate de phényle.

Cette réaction fut, en 1854, étudiée à fond par M. Scrugham (3), et les expériences exécutées dans le laboratoire de M. Williamson.

(1) Voir la préparation de l'acide sulfophénique dans le *Traité de chimie organique* de Gerhardt. Tome III, page 78.
(2) *Ann. de chim. et de phys.* 1841. 3e série. T. 3, p. 203.
(3) *Proceeding of the royal Society.* 1854. T. 7, p. 18.

Enfin, le travail que fit M. Riche (1) en 1861, confirma les données de Laurent et de M. Scrugham.

Le corps huileux provenant de la réaction ci-dessus, étant soumis à la distillation, se dédouble par la distillation, il passe un liquide bouillant à 136° qui est le chlorure de phényle, et il reste dans la cornue une huile épaisse, sans odeur, qui, par le froid, se prend en une masse de cristaux très-beaux, jaunâtres et réfractant vivement la lumière.

Ce corps est le *phosphate de phényle*, lequel, distillé avec du cyanure de potassium, donne naissance à du cyanure de phényle ou *benzonitrile*, lequel peut être converti en une matière colorante rouge, semblable au rouge d'aniline.

Benzonitrile.— Ce corps découvert en 1844, par M. Fehling (2), s'obtient également par d'autres procédés :

1° En distillant du benzoate d'ammoniaque préalablement desséché. Les produits qui passent à la distillation sont une eau ammoniacale, de l'acide benzoïque, et du *benzonitrile*, sous la forme d'une huile. On purifie le produit par des lavages à l'acide chlorhydrique et par une nouvelle rectification.

2° En soumettant la benzamide à des distillations réitérées.

3° M. Socoloff a aussi obtenu le benzonitrile, dans le laboratoire de Gerhardt, en faisant agir du chlorure de benzoïle sur la benzamide au bain-marie; dans cette réaction il se produit des vapeurs d'acide chlorhydrique, de l'acide benzoïque. Le mélange repris par l'ammoniaque aqueuse laisse le benzonitrile à l'état huileux. Voici la réaction :

$$\underbrace{C^{14}H^{7}AzO^{2}}_{\text{Benzamide.}} + \underbrace{C^{14}H^{5}ClO^{2}}_{\text{Chlorure de benzoïle.}} = HCl + \underbrace{C^{14}H^{6}O^{4}}_{\text{Acide benzoïque.}} + \underbrace{C^{14}H^{5}Az}_{\text{Benzonitrile.}}$$

(1) *Comptes-rendus de l'Académie.* 1861. T. 53, p. 586.

(2) *Ann. der chem. und pharm.* T. 49, p. 91.

4° En chauffant la benzamide avec une quantité équivalente d'acide benzoïque anhydre, selon l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{14}H^{7}AzO^{2}}_{\text{Benzamide.}} + \underbrace{C^{26}H^{8}O^{6}}_{\text{Acide benzoïque anhydre.}} = \underbrace{2C^{14}H^{6}O^{4}}_{\text{Acide benzoïque hydraté.}} + \underbrace{C^{14}H^{5}Az}_{\text{Benzonitrile.}}$$

5° En distillant avec de la chaux la phtalimide de Laurent, obtenue par la distillation du phtalate d'ammoniaque, MM. Depouilly frères ont produit le *benzonitrile*, selon l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{16}H^{5}AzO^{4}}_{\text{Phtalimide}} + \underbrace{2\,CaO}_{\text{Chaux}} = \underbrace{C^{14}H^{5}Az}_{\text{Benzonitrile}} + \underbrace{2\,CaO,\,CO^{2}}_{\text{Carbonate de chaux.}}$$

Le benzonitrile bouilli avec de la soude caustique donne du benzoate de soude, d'où l'acide chlorhydrique précipite l'acide benzoïque.

6° Enfin Hofmann obtient le *benzonitrile* en distillant la *phénylformamide*, traitant le produit brut de la distillation par le perchlorure du phosphore et soumettant à l'action de l'acide chlorhydrique la *méthényldiphényldiamine* obtenue.

M. Hofmann a aussi obtenu le *toluonitrile*, le *naphtonitrile*.

(Voir, à l'appendice, la note n° 14.)

COULEURS BLEUE, VERTE ET ROUGE, EXTRAITES DE LA CRÉOSOTE.

Recherches de M. BRITENLOHNER (1), *de Chlumetz, en Bohême.*

« J'ai essayé à plusieurs reprises, dit M. Britenlohner, d'utiliser les huiles lourdes qui se produisent en grande quantité dans la distillation de certaines matières minérales, et me suis surtout attaché à la créosote qui joue

(1) *Dingler's Polytech. Journ.* Tome 161, p. 150. *Le Technologiste.* Avril 1862.

un rôle important tant dans les procédés de la distillation sèche de ces matières que dans la préparation des produits du goudron. A cet effet, j'ai pris de la créosote rectifiée qu'on prépare à l'usine de Chlumetz, où l'on extrait les produits de la distillation de la tourbe et qu'on livre au commerce, tant comme agent de conservation, que comme matière première des composés nitrogénés, et j'ai cherché quelle était la manière dont l'ammoniaque à l'état naissant se comporte à une température de 180° à 220° C., avec cette substance, et voici les faits que j'ai pu constater :

« Le produit distillé, après avoir mis de côté les premières portions qui ont passé et qui se composaient d'eau et d'eupione, consistait en une liqueur bleue intense et une huile brun verdâtre d'une densité de 0,955, et brunissant par son exposition à la lumière. Cette huile, après avoir été agitée avec une solution de soude caustique d'une densité de 1.355, s'est présentée sous la forme d'une masse épaisse, d'un vert émeraude brillant, qui, lorsqu'on l'a traitée par les acides et les lavages à l'eau, a abandonné une huile rouge rubis. Cette huile, dont la densité est presque celle de l'eau et présente décidément le caractère d'un acide, a été provisoirement appelée *protoléine* à raison de ses faciles transformations et est la base des matières colorantes nouvelles dont on décrira ici en peu de mots les réactions :

« 1° *Couleur bleue.* — Cette couleur répand dans toutes ses réactions une forte odeur d'ammoniaque et peut se mélanger en toute proportion avec l'eau. — L'huile légère de tourbe dans laquelle on l'agite, s'empare de la matière colorante en se colorant en rouge rosé. La portion aqueuse de la couleur s'en sépare aussi à l'état incolore. Les acides minéraux détruisent la couleur rouge rosé et la font passer plus ou moins au brun ou au rouge des huiles brutes. L'acide oxalique détermine une coloration rouge rosé plus intense. Les alcalis fixes séparent de l'huile légère de tourbe une matière colorante vert émeraude ; l'ammoniaque est colorée en bleu d'azur ; les alcools éthylique et méthylique changent le bleu en vert. — L'éther

éthylique sépare de la matière colorante rouge, tandis que la couche aqueuse inférieure se colore en vert.

« Si on laisse l'éther s'évaporer à l'air, il reste une huile visqueuse rouge rubis qui, avec une lessive caustique, reproduit le vert émeraude. Un cristal d'alun se colore en rouge rose, et la laque qui se dépose a la même couleur, mais plus pâle. Le chlorure de mercure donne après ébullition et un long repos, une coloration rouge cerise, le chlorure d'étain, un précipité rose de chair. La solution de chlorure de chaux en excès détruit la couleur.

« Si l'on abandonne le bleu pendant longtemps dans un vase ouvert ou fermé, il passe peu à peu au violet et au rouge-violet sans perdre son odeur d'ammoniaque et sans élimination de parties solides ou oléagineuses. Ce violet n'est plus transformé en vert émeraude par les alcalis caustiques, mais l'ammoniaque le colore en cramoisi.

« Les acides organiques et inorganiques en séparent des gouttes rouges d'huile que les alcalis fixes ramènent au vert émeraude.

« 2° *Couleur vert émeraude.* — Si l'on agite le produit distillé oléagineux avec des lessives caustiques, on voit apparaître aussitôt la couleur vert émeraude. La masse fluide se sépare au bout de peu de temps en 2 couches : l'inférieure, vert sale, contient l'excès de lessive, et la supérieure, très-visqueuse, la couleur verte. Non seulement la potasse, la soude, la chaux, la baryte, mais aussi les divers degrés d'oxydation du fer, du cuivre, du plomb, du manganèse, du chrome, fournissent des nuances vertes, seulement celles des métaux pesants sont plus intenses et plus fixes que celles aux alcalis et aux terres alcalines.

« L'action de l'air atmosphérique détermine, avec formation d'acide carbonique, un rougissement superficiel qui se propage ensuite dans toute la masse. L'addition des alcalis rétablit la couleur primitive. En vases clos, le vert primitif se rétablit. La cellulose et le papier à filtre se colorent en vert, matière que l'alcool ou l'éther ne peuvent extraire, et qui, à l'air et à la lumière, passe peu à peu au bleu fixe.

« 3° *Couleur rouge.* — Si l'on traite le vert par les

acides organiques ou inorganiques, il arrive un point où il y a neutralisation, un trouble rouge rosé qui provient de gouttelettes oléagineuses en suspension qui bientôt se réunissent à la surface sous la forme d'une couche rouge rubis. En répétant le traitement, car il y a encore une portion de créosote éliminée par la lessive en excès, et après des lavages répétés, l'huile surnage les eaux de lavage en gouttes plus ou moins grosses. Cette huile a une couleur rouge rubis et une odeur particulière qui rappelle celle de la créosote. L'ammoniaque s'en empare en partie en se colorant en bleu.

« Les alcools éthylique et méthylique, ainsi que l'éther, la dissolvent et se colorent en rouge rubis. Elle est indifférente à l'action des acides étendus, mais ceux concentrés la détruisent. Une solution de chlore y détermine un précipité rose, tandis que la liqueur paraît verte. Le chlorure de mercure donne un rouge cerise. L'hydrate de chaux dense la fait passer au vert-bleu qui passe bientôt après à un rouge-violet brillant.

« L'eau chaude, l'alcool et l'éther en extraient la matière colorante intacte qui présente beaucoup de fixité à l'air.

« L'ammoniaque la colore en bleu, et quand elle est en excès, en vert. Les lessives caustiques et les acides la détruisent. Un mélange d'acide sulfurique et de sel de chrome exerce une vive réaction sur la *protoléine*, et indépendamment d'une substance verte, il sépare une résine noir-brun d'une odeur particulière. Le chlorate de potasse et l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique n'ont pas d'action sensible.

« Quand on rectifie la *protoléine*, il s'en échappe beaucoup d'eau combinée, avec de violents soubresauts. Le produit distillé ne présente pas encore, à 180° C., de réaction avec les lessives caustiques, réaction qui ne paraît avoir lieu qu'entre 200° et 205° vers le point d'ébullition. Le thermomètre s'élève à la fin à 280°. Le résidu épais reçu dans l'alcool donne des nuances plus riches que l'huile. La matière colorante se montre donc fixe, même à une température qui approche de 300° C.

« Ces diverses matières colorantes et les nuances intermédiaires dues à la *protoléine* peuvent rester fixes en conservant leur vivacité ; leur facile préparation, le bon marché de la matière première, en feront des agents de coloration précieux dans la teinture et l'impression des tissus, et la créosote, matière aujourd'hui non recherchée, deviendra, par les produits de sa distillation sèche, un article de commerce relativement avantageux. »

Réactions de MM. BERTHELOT *et* BÉCHAMP.

M. Berthelot a montré que si, après avoir ajouté de l'ammoniaque à de l'acide phénique en présence de l'eau, on y verse de l'hypochlorite de chaux, il se développe une belle couleur bleue, et il en conclut avec raison que l'on doit se tenir en garde quand on emploie l'hypochlorite pour caractériser l'aniline. C'est juste. Mais, dit M. Béchamp, il s'agit là d'aniline impure. L'aniline pure ne se colore jamais qu'en violet, jamais en bleu par l'hypochlorite de chaux. La coloration bleue ne s'aperçoit que quand l'aniline provient du goudron de houille, qu'elle contient de l'acide phénique.

En effet, que l'on verse un équivalent d'acide phénique et un équivalent d'aniline dans de l'eau, que l'on y ajoute avec soin de l'hypochlorite de chaux liquide, et bientôt on verra se produire une superbe couleur bleu indigo pur. Si ensuite on y verse du carbonate d'ammoniaque, la chaux se précipite et il reste en dissolution un sel ammoniacal également bleu. Toutefois l'acide de ce sel est rouge, car si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique, la liqueur passe au rouge et redevient bleue par les alcalis, absolument comme le tournesol ; l'acide rouge de ces sels peut servir à teindre.

L'acide phénique ni l'aniline ne se comportent de cette façon. On sait que la toluidine diffère de l'aniline par l'action de l'hypochlorite de chaux qui ne le colore qu'en rouge sale. Eh bien ! si on traite un équivalent d'acide phénique et un équivalent de toluidine comme nous venons de le dire, il se produit pareillement un sel d'ammoniaque bleu à acide rouge.

Dans la réaction de M. Berthelot, il arrive aussi quelquefois que l'addition d'un acide fait virer la couleur au rouge.

Traitement de la chaux des épurations de gaz et des huiles de goudron.

Extrait du brevet de M. Vial, du 15 décembre 1860. — N° 47,844.

Dans ce brevet, M. Vial parle d'abord du traitement des huiles de goudron et de la naphtaline brute par les alcalis, sous l'influence oxydante de l'air atmosphérique. Il obtient ainsi une dissolution de laquelle les acides acétique ou sulfurique précipitent une matière colorante rose propre à la teinture. Cette matière vire au pourpre riche en présence des vapeurs ammoniacales.

En traitant la chaux des épurateurs du gaz d'éclairage par l'acide chlorhydrique ou l'acide azotique, M. Vial obtient une dissolution de laquelle on précipite une matière colorante verte, en y ajoutant un alcali quelconque. Cette matière verte passe au lilas pâle sous l'influence des vapeurs ammoniacales.

RECTIFICATION RELATIVE A L'AZULINE OU BLEU D'ACIDE PHÉNIQUE.

(Livre VIII, chapitre II, page 235.)

La découverte de l'*azuline*, exploitée par MM. Guinon, Marnas et Bonnet, et brevetée le 21 juillet 1862 sous le nom de ces industriels, est due aux intelligentes recherches de M. R. Richoud, chimiste à l'école de la Martinière de Lyon, et ne doit pas être attribuée à M. Persoz fils.

Cette matière colorante a été trouvée, il est vrai, dans le laboratoire de MM. Guinon, Marnas et Bonnet, mais sans que ceux-ci aient en aucune façon contribué à la découverte qu'ils ont achetée de M. Richoud moyennant une redevance annuelle de 13,000 francs au minimum.

La maison Renard frères, de Lyon, avait proposé à M. Richoud une somme de 100,000 francs pour l'achat de son procédé.

(Voir la réclamation énergique de M. Richoud dans le *Moniteur scientifique* du Dr Quesneville, tome 4, année 1862, 15 juillet, 134e livr., page 463.)

LIVRE NEUVIÈME.

De la naphtaline et de ses dérivés colorés.

CHAPITRE I.

Syn. : HYDRURE DE NAPHTYLE (Gerhardt).
NAPHTALÈNE.

Formule. — $C^{20}\ H^{8}$ (Pelouze et Frémy).
$C^{20}\ H^{8} = C^{20}\ H^{7},\ H$ (Gerhardt).
$C^{10}\ H^{4}$ (MM. Violette et Archambault).
$C^{5}\ H^{4}$ (Mitscherlich et Faraday).
$C^{10}\ H^{8}$ (M. Schutzenberger).

Composition élémentaire de la naphtaline.

	Ure (1).		Thomson (2).	Ch. Oppermann (3).		Faraday (4).	Laurent (5)	Woskresensky (6).					
Carbone...	93.9	91.6	90.0	94.389	94.685	93.75	93.90	94.620	94.34	94.598	94.40	95.02	93.66
Hydrogène.	6 1	7.7	10.0	5.611	5.314	6.25	6.10	6.520	6.26	6.289	6.22	5.58	6.14
	100.0	99.3	100.0	100.000	99.999	100.000	100.00	101.140	100.60	100.837	100.62	100.60	99.80

	Mitscherlich (7).			Liebig (8).			Dumas et Stass (9).			Pelletier et Walter (10).
Carbone.......	93.88	92.390	94.500	94.3	94.2	94.6	93.7	93.86	93.84	94 76
Hydrogène.....	6.12	9.210	6.520	6.2	6.1	6.1	6.3	6.29	6.31	6.16
	100.00	101.600	101.020	100 5	100.3	100.7	100 0	100.15	100.15	100.92

(1) Ure, *Ann. de chim. et de phys.* T. 49, p. 42. (Dans la seconde analyse, le Dr Ure mentionne 0.7 d'oxygène.

(2) Thomson, *Ann. de chim. et de phys.* T. 49, p. 42.

(3) Oppermann, *Idem.* Idem.

(4) Faraday, *Idem.* T. 49, p. 221.

(5) Laurent, *Idem.* Idem.

(6) Woskresensky, *Rev. scient. et indust.* T. 6. p. 248.

(7) Mitscherlich, *Idem.* La 1re analyse extraite du *Poggendorf-Annal.* T. 33, p. 336.

(8) Liebig, *C. R.* T. 6.

(9) Dumas et Stass, *Ann. de chim. et de phys.* 3e série, t. 1, p. 45.

(10) Pelletier et Th. Walter, *C. R.* T. 6.

Historique. — La naphtaline a été découverte en 1820, par *Garden* (1), dans le goudron de houille; mais ce fut Kidd (2) qui, en 1821, décrivit le premier les propriétés du corps signalé par Garden et le nomma *naphtaline*. M. Faraday (3) le premier, en 1826, établit la composition de la naphtaline. Quant à l'étude des dérivés de ce corps, on la doit principalement à Laurent (4), dont les travaux sur les dérivés naphtaliques, exécutés avec une patience, une exactitude et une sagacité admirables, constituent encore aujourd'hui un modèle de recherches de chimie organique, et peuvent sans contredit être rangés parmi les plus beaux travaux de la chimie pure.

Parmi les autres chimistes dont les expériences ont contribué à étendre nos connaissances sur la naphtaline et ses dérivés, nous devons citer : MM. Dumas et Stass, Berzelius, Mitscherlich, Magnus, Woskresensky, Gerhardt, Marignac, F. Darcet, Ure, Reichenbach, Pelletier, Walter, Piria, Regnault, Zinin, Wôchler, Perkin, Berthelot, Wood, Troost, Roussin, E. Kopp, Paul et Ernest Depouilly, Dussart et Gelis, Scheurer-Kestner, A. Richard, P. M. Alfraise, Hugo Schiff, L. Scott, Knab, J. Casthelaz, H. Kœchlin, Martius, Griess, Du Wildes, Persoz fils, E. Jacquemin, etc., etc.

Modes de formation. — La naphtaline prend naissance dans un grand nombre de circonstances, lorsqu'on soumet des substances organiques à une température élevée, comme, par exemple, dans l'acte de la distillation sèche, ou en faisant passer les vapeurs de certains composés organiques volatils riches en carbone, à travers des tubes chauffés au rouge.

(1) Garden, 1820, *Annals of Philos.* de Thomson. T. 15, p. 74.

(2) Kidd, 1821, *Philos. transact.* 1821, et *Annales de Poggendorf.* T. 7, p. 104.

(3) Faraday, 1826, *Philos. transact.* 1826, p. 140, et *Ann. de Poggend.* T. 7, p. 104.

(4) Les beaux travaux de Laurent ont été publiés dans la *Revue scientifique et industrielle* du Dr Quesneville. Volumes VI, p. 76; XI, p. 361 ; XII, p. 193 ; XIII, p. 66 ; XIV, p. 73 et 313, dans le courant des années 1841—1842—1843.

Aussi la naphtaline se rencontre-t-elle en grande quantité dans le goudron de houille des usines à gaz, dans celui des fabriques de gaz à la résine, à l'huile et au bois, — mais en proportion moins grande dans ces trois derniers goudrons.

La formation de la naphtaline a été également observée:

Par Reichenbach dans la préparation du noir de fumée;

Par Pelletier et Walter, dans les produits de la distillation sèche de la poix;

Dans le passage du gaz oléfiant (Magnus) (1), des vapeurs de camphre (F. Darcet), d'éther, d'acétone, d'alcool, d'acide acétique, d'éthylène, etc. (Berthelot), à travers un tube chauffé au rouge.

Kidd obtint de grandes quantités de naphtaline en essayant d'utiliser le goudron de houille pour la préparation du gaz d'éclairage. — A cet effet, il fit couler du goudron en un filet mince dans une cornue chauffée au rouge, communiquant d'abord avec un appareil de condensation, et ensuite avec un gazomètre. — Dans ces circonstances, le goudron se décompose en fournissant beaucoup de gaz, mais en même temps, la cornue ne tarde pas à se remplir complétement de charbon très-divisé. Dans les condensateurs, il se condense une eau ammoniacale, sur laquelle nage un goudron assez fluide.

Ce goudron est formé principalement d'huile légère (naphte) tenant en dissolution beaucoup de naphtaline.

En le distillant avec précaution, Kidd en retira 1/4 d'eau ammoniacale, 1/4 d'une huile essentielle jaune de 0,9204 de densité, bouillant à environ 100°, et 1/4 de naphtaline presque pure.

En distillant le goudron ordinaire de houille, nous avons déjà dit qu'on obtenait des huiles essentielles, fluides et légères, puis des huiles épaisses et plus lourdes, et enfin une huile jaunâtre ou brunâtre qui, par le refroidissement, se prend en une masse butyreuse et laisse déposer des quantités notables de naphtaline. Cette masse

(1) Magnus, *Journ. f. prakt. chem.* T. 60, p. 86.

est recueillie sur une toile, et on la soumet à l'action d'une forte presse, pour la débarrasser de la majeure partie de l'huile dont elle est imprégnée.

Le dépôt de la naphtaline est un fait très-commun dans les usines à gaz ; quelquefois même les tuyaux de conduite en fonte sont encombrés de grandes masses de cette matière imprégnée d'un goudron noir et gluant.

Procédés de Laurent. — Pour extraire la naphtaline, Laurent recommande d'employer le goudron de houille qui a séjourné quelque temps à l'air, probablement parce que ce contact a pour effet d'altérer les huiles qui tiennent en dissolution la naphtaline, et de faciliter ainsi la séparation de cette substance. On chauffe le goudron dans des vases découverts, de manière à vaporiser toute l'eau, puis on le soumet à une nouvelle distillation. Il passe d'abord une huile jaune qui noircit à l'air, et qui dépose de la naphtaline par le refroidissement à —10°. — Plus tard, cette huile est tellement chargée de naphtaline, qu'elle se prend déjà, à la température ordinaire, en une masse molle et butyreuse. Vers la fin de l'opération, on voit passer un produit gluant de couleur orangée, renfermant beaucoup de paranaphtaline (anthracène).

Brooke ayant mélangé du goudron de houille brut avec du chlorure de chaux et de l'acide sulfurique étendu, et ayant fait bouillir le mélange dans une chaudière ouverte, observa un dégagement de naphtaline tellement abondant, que non-seulement les rebords de la chaudière, mais encore tous les objets de l'atelier se trouvèrent, au bout d'un certain temps, complétement recouverts d'une couche de naphtaline sublimée et neigeuse.

Laurent tira parti de cette observation pour préparer la naphtaline ; il rectifie du goudron de houille, sature l'huile obtenue par du chlore jusqu'à ce qu'elle devienne noire, distille de nouveau ce produit noir, et expose à un froid de — 10° l'huile condensée, puis soumet le dépôt de naphtaline à l'action de la presse.

Purification de la naphtaline. — On la purifie soit par cristallisation dans l'alcool, soit par sublimation.

La sublimation constitue le procédé de purification le plus simple et le plus économique. Si l'on fait usage de naphtaline brute, aussi bien exprimée que possible entre des toiles ou des feuilles de papier à filtre gris, on obtient, par première sublimation, de la naphtaline assez pure pour tous les besoins de l'industrie.

Cette sublimation peut s'effectuer soit dans des cornues, soit dans des appareils semblables à ceux usités pour la sublimation de l'acide benzoïque extrait du benjoin, soit simplement dans de grandes capsules. On n'a qu'à placer la naphtaline brute au fond de la capsule, recouvrir celle-ci avec une feuille de papier, et chauffer pendant 15 à 30 minutes avec une lampe ou un petit réchaud, de manière à ce que le fond seul de la capsule soit échauffé.— Après refroidissement complet, on trouve la capsule tout entière remplie de cristaux feuilletés, très-légers, d'un blanc d'argent magnifique.

La sublimation en grand serait facile, soit en faisant usage des fours servant à la préparation de la fleur de soufre, soit en chauffant, par un feu extérieur, une bassine en fonte remplie de naphtaline brute, et faisant dégager les vapeurs dans une chambre suffisamment froide.

Le procédé suivant, dû à M. Muth, permettrait aussi d'atteindre le but :

Les cristaux de naphtaline sont pulvérisés avec le double de leur volume de sable quarzeux, mélangés intimement par le broyage, puis, en cet état, introduits dans un grand bain-marie en forme de caisse, en couche d'une épaisseur de 10 centimètres. Cette poudre est recouverte par une toile, et on descend dans le bain-marie une boîte en bois qui s'y ajuste très-exactement. Déjà, au-dessous du point d'ébullition de l'eau, il se sublime de la naphtaline pure qui se dépose en gros gâteaux translucides sur les parois de la boîte. Il reste une masse solide, fort dure, qui pourrait être utilisée dans de nombreuses applications. La naphtaline recueillie est limpide et presque sans odeur.

CARACTÈRES ET PROPRIÉTÉS DE LA NAPHTALINE.

La naphtaline pure est un carbure d'hydrogène solide dont les propriétés sont les suivantes :

Il est incolore et présente une odeur goudronneuse et un peu aromatique; sa saveur, d'abord faible, devient peu à peu âcre et irritante.

Il se présente sous la forme de lames rhomboïdales extrêmement minces, d'un grand éclat, et ressemblant presque à de l'argent poli.

Une dissolution de naphtaline dans l'éther laisse, par l'évaporation spontanée dans une fiole légèrement bouchée, déposer de gros cristaux de naphtaline dont la forme est celle d'un prisme monoclinique. La naphtaline est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante, et facilement soluble dans l'alcool, l'éther, les essences et les huiles grasses. Elle paraît aussi se dissoudre dans l'acide acétique et dans l'acide oxalique.

Elle fond à 79° et bout à 220°. — La densité de sa vapeur est, d'après M. Dumas, de 4,582. Quoique son point d'ébullition soit, comme on le voit, très-élevé, elle se volatilise, comme le camphre, à la température ordinaire. Elle distille aisément avec les vapeurs d'eau. Assez difficile à allumer à l'air libre, elle brûle ensuite avec une flamme excessivement fuligineuse.

Action des acides. — L'acide sulfurique concentré dissout la naphtaline à chaud en la transformant, suivant les circonstances, en acides sulfonaphtalique ou disulfonaphtalique.

L'acide nitrique attaque lentement à froid la naphtaline, en produisant de la nitronaphtaline; à chaud, on obtient successivement la nitronaphtaline, la binitronaphtaline et la trinitronaphtaline.

Un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique donne rapidement de la binitronaphtaline.

Une action prolongée de l'acide nitrique produit aussi de l'acide phtalique ou nitrophtalique et de l'acide oxalique qui reste dans les eaux-mères.

L'acide chromique transforme la naphtaline en un acide particulier $C^{20}H^6O^8$.

Le chlore transforme la naphtaline en chlorure et en bichlorure de naphtaline, avec dégagement d'acide chlorhydrique.

Le brome produit immédiatement, avec la naphtaline, de la bromonaphtaline. Un excès de brome produit la bibromonaphtaline.

Le cyanogène est sans action sur la naphtaline.

Ce corps n'est pas attaqué par les alcalis caustiques.

Passons maintenant à l'étude des combinaisons naphtaliques au point de vue des nombreuses matières colorantes auxquelles elles donnent naissance. Malheureusement, ces principes colorants n'ont pas encore offert les caractères de solidité et d'éclat nécessaires pour permettre leur application. Néanmoins, tout tend à prouver qu'un jour viendra où la naphtaline, si abondante, si facile à purifier, occupera une place importante parmi les matières premières utiles à la fabrication de belles matières colorantes.

« Deux circonstances, dit M. E. Kopp, contribuent à rendre très-importante l'étude des dérivés de la naphtaline au point de vue de la préparation des matières colorantes artificielles.

« La première réside dans la grande analogie qu'on observe entre les dérivés de la benzine (série phénylique) et ceux de la naphtaline (série naphtalique), non-seulement sous le rapport de la composition et des réactions, mais encore sous celui des propriétés physiques et chimiques.

« Si l'un ou l'autre des composés de l'une des deux séries joue le rôle de base ou d'acide, ou présente les propriétés d'une matière colorante, l'on peut être presque certain que le terme correspondant de l'autre série présente des propriétés analogues. Les méthodes de préparation de l'une s'appliquent généralement aux composés de l'autre série, et il en résulte presque toujours des combinaisons offrant une grande analogie de composition

et de propriétés, de sorte que toutes les réactions déjà connues et étudiées dans la série de la benzine, surtout celles qui ont donné naissance à des matières colorantes, méritent d'être essayées dans la série de la naphtaline.

« La seconde circonstance, qui a été la cause principale de la sensation produite par les travaux de M. Roussin sur l'alizarine artificielle, « consiste dans ce fait que l'*alizarine*, le principe colorant essentiel de la garance, c'est-à-dire de l'une des matières tinctoriales les plus utiles, les plus employées et les plus importantes, paraît appartenir à la série naphtalique. »

En effet, l'alizarine, d'après les analyses de MM. Robiquet, Schunck, Debus, Rochleder, Strecker et Wolf, a pour formule $C^{20}H^{6}O^{6}$, qui est aussi celle d'un composé dérivé de la naphtaline par oxydation, et qui a reçu le nom d'*acide oxynaphtalique*. Or, il se pourrait fort bien, dit M. E. Kopp, que l'alizarine naturelle, qui joue le rôle d'un acide faible, fût non-seulement isomérique, mais même identique avec l'acide oxynaphtalique. Ce rapprochement intéressant est dû aux belles recherches de Laurent et Gerhardt, qui y furent amenés par l'examen comparatif des acides alizarique et pyroalizarique (qu'on obtient aussi en traitant l'alizarine naturelle ou la garance par l'acide nitrique) avec les acides phtalique anhydre et phtalique hydraté qui se produisent par la réaction de l'acide nitrique sur la naphtaline.

Qu'on attaque soit la naphtaline, soit l'alizarine par l'acide nitrique, on obtient des deux côtés de l'acide phtalique et de l'acide oxalique.

Nous verrons, quand nous parlerons de l'acide chloroxynaphtalique et de ses sels, la confirmation, presque complète, du rapprochement fait par Laurent et Gerhardt, entre l'acide oxynaphtalique et l'alizarine.

CHAPITRE II.

DÉRIVÉS NITRÉS DE LA NAPHTALINE.

Sous l'influence plus ou moins énergique et prolongée de l'acide nitrique ou d'un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique, la naphtaline peut fournir quatre dérivés, savoir :

La mononitronaphtaline.
La binitronaphtaline.
La trinitronaphtaline.
La quadrinitronaphtaline.

Les deux premiers dérivés ont seuls, jusqu'ici, attiré l'attention par suite des propriétés remarquables que présentent les corps résultant de leur réduction.

NITRONAPHTALINE.

Syn. : *Mononitronaphtaline* (M. Schutzenberger).
Naphtaline protoazotique (Pelouze et Frémy).
Naphtaline mononitrée (M. E. Kopp).
Nitronaphtalase (Voir Gerhardt, t. III, p. 446).
Protonitronaphtaline (M. Troost).

Formule. — $C^{20}H^{7}(AzO^{4})$ (Pelouze et Frémy).
$C^{20}\text{Ħ}^{7}(AzO^{4})$ (Gerhardt).
$C^{19}H^{5}O^{11}Az^{3}$ (Laurent).
$C^{20}H^{7}AzO^{4}$ (Laurent).
$C^{12}H^{14}O + \dddot{\text{N}}$ (Berzélius).

Composition centésimale.

	Laurent (1).			Laurent (2).	
Carbone. . . .	69.73	69.70	70.20	46.08	46.10
Hydrogène. .	3.97	4.10	4.10	1.81	2.03
Oxygène . . .	18.23	26.20	25.70	34.80	36.67
Azote.	8.07			17.31	17.20
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

(1) Laurent, *Ann. de chim. et de phys.* T. 59, p. 380.
(2) — *Rev. scient. et industrielle.* T. 5, p. 375.
Nous trouvons cette dernière analyse, sous le nom de *nitronaphtalase*, dans le *Dictionnaire des analyses chimiques* de MM. Violette et Archambault. — Ces deux corps ne peuvent être les mêmes.

Laurent (1) a fait connaître ce dérivé en 1835.

On peut préparer la mononitronaphtaline par l'un des procédés suivants :

Procédé de Laurent. — On traite la naphtaline par 5 à 6 fois son poids d'acide nitrique bouillant, du commerce. La nitronaphtaline se présente sous forme d'une huile rougeâtre, qu'on lave à plusieurs reprises avec de l'eau chaude, et qui se solidifie par le refroidissement. On exprime la masse cristalline bien fortement pour la débarrasser d'une huile rougeâtre qui l'accompagne, et pour l'avoir pure, on la fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool.

2° *Procédé à froid.* — La nitronaphtaline peut être préparée à froid, en attaquant 1 partie de naphtaline par 5 ou 6 parties d'acide nitrique très-concentré, d'une densité de 1.33, — ou, d'après M. E. Kopp, par un mélange de 1 volume d'acide sulfurique à 66°, avec 5 à 6 volumes d'acide nitrique ordinaire.

Au bout de 5 à 6 jours, la naphtaline est complétement convertie en nitronaphtaline presque pure, sans qu'il se forme de produits secondaires, ni de vapeurs nitreuses.

Il faut avoir soin de remuer le mélange des deux substances avec une spatule, afin d'empêcher l'agglomération du produit ; cette précaution est surtout nécessaire au commencement de l'opération, pour empêcher qu'une portion de la naphtaline échappe à l'action de l'acide.

Le produit obtenu, après lavage à l'eau, présente une couleur d'un jaune citrin pur, sans contenir de liquide huileux rougeâtre, comme dans la préparation à chaud.

Procédé de Laurent, modifié par M. Roussin (2). — « On introduit dans un ballon de 8 litres, 1 kilogramme de naphtaline ordinaire, avec 6 kilogrammes d'acide nitrique du commerce, et l'on dispose l'appareil sur un bain-marie d'eau bouillante. La naphtaline fond d'abord et

(1) *Ann. de chimie et de phys.* T. 59, p. 376.
Traité de chimie organique de Gerhardt. T. 3, p. 446.
(2) *Comptes-rendus de l'Académie.* 1861. T. 52-22. Avril, n° 16.

reste surnageante à la partie supérieure. On agite vivement le ballon de temps en temps ; quelques vapeurs rutilantes se dégagent, et peu à peu la couche huileuse gagne le fond. L'opération est alors terminée.

On décante de suite l'acide surnageant, et la matière huileuse est versée dans une terrine où elle est refroidie et agitée afin d'obtenir sa division pendant la solidification. — La masse est lavée à grande eau et à plusieurs reprises pour enlever les dernières traces d'acide. On purifie la nitronaphtaline en la faisant fondre et la coulant en plaques que l'on soumet à une forte pression, dans le but d'en séparer une huile rougeâtre. Les pains de nitronaphtaline solide sont d'une couleur rougeâtre, vus en masse, mais la poudre est d'une belle couleur jaune. Si la compression a été assez énergique, la nitronaphtaline est sensiblement pure et propre à la préparation de la *naphtylamine.* — D'ailleurs, une dissolution dans l'alcool bouillant laisse déposer le corps sous la forme de longues et belles aiguilles jaunâtres tout à fait pures.

Les eaux-mères de cette préparation renferment divers produits, et notamment de la binitronaphtaline blanche, qui cristallise par le refroidissement. Les eaux-mères contiennent encore une grande quantité d'acide azotique coloré en jaune, et peuvent être utilisées pour une autre préparation.

Procédé de M. Huber.

(Brevet du 15 décembre 1859. — N° 43,195).

L'inventeur emploie, pour cette préparation, la naphtaline blanche jaunâtre, provenant de la distillation des goudrons; si le produit est impur, il distille à feu nu ce produit provenant des usines à gaz pour l'obtenir à l'état de pureté; il traite 10 parties en poids de naphtaline par 12 parties d'acide azotique à 40 degrés du pèse-acide.

La matière fond, et il se produit un dégagement de vapeurs nitreuses; le dégagement ralenti, on agite, puis on verse par petites portions, 2 parties d'acide nitrique et 18 parties d'acide sulfurique à 66 degrés. Pour verser

l'acide sulfurique, on se règle sur le dégagement de vapeurs nitreuses, qui doit être très-faible.

Il faut pendant toute la durée de la réaction, qui dure environ 12 heures, avoir une chaleur suffisante pour maintenir la nitronaphtaline en fusion.

On peut, au lieu d'acide nitrique à 40 degrés, employer de l'acide nitrique à 36 degrés ; il faut, dans ce cas, prendre jusqu'à 30 parties d'acide sulfurique.

Avec de l'acide nitrique d'un degré supérieur à 40 degrés, la réaction serait trop vive, et l'on obtiendrait de la binitronaphtaline.

Le mélange refroidit, il se forme une croûte compacte à la surface des acides. On perce la croûte, on décante les acides et on lave le produit dans l'eau bouillante légèrement chargée de carbonate d'ammoniaque ou de soude.

La nitronaphtaline forme alors une masse compacte jaune rougeâtre, d'une cassure très-nette.

Propriétés de la mononitronaphtaline. — Ce corps nitré pur est d'un jaune de soufre, insoluble dans l'eau, très-soluble à chaud dans l'alcool, l'éther, l'huile de pétrole et le chlorure de soufre. Par le refroidissement, la nitronaphtaline se dépose de toutes ses dissolutions sous la forme d'aiguilles cassantes, prismatiques à 6 pans.

Elle fond à 43°, et au moment où elle se solidifie, le thermomètre remonte à 54°. — Elle se volatilise sans se décomposer, si on ne la chauffe pas trop brusquement.

Le sulfhydrate d'ammoniaque et l'hydrogène naissant la convertissent en naphtylamine.

Avec le sulfite d'ammoniaque, elle forme des acides conjugués, *l'acide thionaphtamique* et *l'acide naphthionique*, sur lesquels nous aurons à revenir.

Soumise à l'action du chlore, et d'une forte chaleur, la naphtaline se convertit soit en naphtaline trichlorée *a*, soit en naphtaline quadrichlorée *a*. (Voir les mémoires de Laurent.)

Le brome paraît former de la naphtaline bibromée.

Bouillie avec du soufre, elle se décompose en dégageant de l'acide sulfureux.

L'acide nitrique bouillant la transforme en binitro et trinitronaphtaline.

L'acide sulfurique fumant la transforme en acide sulfonaphtalique nitré.

En employant un excès d'acide sulfurique, dit M. E. Kopp, et faisant bouillir, il y a réaction, dégagement d'acide sulfureux et production d'une matière colorante brune, soluble dans l'eau, et d'une couleur très-intense. La majeure partie de cette matière brune reste en solution, même en saturant par de la chaux ou de la craie.

DÉRIVÉS COLORÉS, NON BASIQUES, DE LA NITRONAPHTALINE.

(*Naphtase, nitrophtaline, acide nitrophtalique, acide nitroxynaphtalique.*)

NAPHTASE *de Laurent.* — Quand on chauffe dans une cornue la nitronaphtaline avec 7 à 8 fois son poids de chaux ou de baryte, légèrement hydratée, il se dégage de l'ammoniaque, de la naphtaline, une matière huileuse, et un corps auquel Laurent a donné le nom de *naphtase.* Ce corps, qui reste attaché au col de la cornue sous forme de petites aiguilles, est jaune, insoluble dans l'eau et l'alcool, presque insoluble dans l'éther. La plus petite quantité de ce corps suffit pour colorer en beau bleu violacé une grande quantité d'acide sulfurique; l'eau l'en précipite sans altération.

NITROPHTALINE OU NITROPHTALÈNE, *de M. Lucien Dusart* (1). — Ce chimiste a examiné une réaction analogue à celle ci-dessus :

« Si l'on fait un mélange de 2 parties de potasse et 1 partie de chaux vive qu'on humecte d'eau, de manière à avoir une bouillie épaisse, et qu'on y projette peu à peu 1 partie de nitronaphtaline, la masse prend une coloration jaune rougeâtre, qui est due à la formation d'un acide particulier.

(1) *Comptes-rendus de l'Académie.* 1855. T. 41, p. 493, 24 septembre.
Ann. de chim. et de phys. 1855. T. 45, p. 332.

« On chauffe pendant 6 heures environ à 100°, en remplaçant de temps à autre l'eau évaporée.

« La masse, lavée par décantation jusqu'à ce que l'eau ne soit plus alcaline, est traitée par l'acide chlorhydrique qui enlève la chaux.

Le produit ainsi obtenu renferme deux matières, l'une jaune et cristallisable, l'autre brune et incristallisable. On distille soit par la vapeur d'eau, soit à feu nu. Dans ce dernier cas, on s'arrête lorsque des vapeurs rouges commencent à paraître. La matière distillée se prend presque immédiatement en cristaux et représente la *nitrophtaline*.

La nitrophtaline cristallise dans l'alcool bouillant, en aiguilles d'une couleur jaune paille, insipides, d'une faible odeur aromatique. Elle est très-soluble dans l'alcool et l'éther, un peu soluble dans l'eau bouillante.

Distillée avec un mélange de potasse et de chaux, elle donne beaucoup d'ammoniaque, une huile jaune odorante, et de longues aiguilles qui communiquent à l'acide sulfurique une coloration d'un beau bleu violacé (naphtase de Laurent). — La matière huileuse se dissout légèrement dans l'eau ; quelques gouttes de perchlorure de fer font prendre à la solution une couleur bleue intense d'où se précipitent bientôt des flocons bleus, virant au rouge par les alcalis.

L'acide sulfurique dissout la nitrophtaline en se colorant en rouge.

La dissolution alcoolique de nitrophtaline, traitée par le sulfhydrate d'ammoniaque, se convertit en une base, la *phtalidine*, qui est cristallisable, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, et qui, fondue, présente une couleur rouge de réalgar.

Quelques gouttes de perchlorure de fer communiquent à la solution aqueuse de phtalidine, une belle couleur bleue. — Les sels de phtalidine sont généralement cristallisables et colorés en bleu plus ou moins intense.

La nitrophtaline, chauffée à 100° avec un mélange de 2 p. de potasse caustique et 1 p. de chaux vive, se convertit, d'après M. Dusart, en *acide nitrophtalique* ou *acide*

nitrophtalinique, qui, d'après M. E. Kopp, paraît être identique avec l'*acide nitroxynaphtalique* que nous allons examiner.

ACIDE NITROXYNAPHTALIQUE (1), DE MM. DUSART ET GELIS.

(Brevet d'invention du 13 mai 1859. — N° 409,373).

Syn. : *Jaune français ou acide cryséique.*

Formule. — $C^{20}H^{7}(AzO^{4})O, HO$.

Pour obtenir l'acide nitroxynaphtalique, on mélange 1 p. de nitronaphtaline parfaitement pure avec 1 p. de potasse caustique dissoute à l'avance dans un peu d'eau, et 2 p. de chaux éteinte.

Ce mélange, qui forme une masse pulvérulente, est introduit dans une cornue tubulée, chauffée au bain d'huile à une température moyenne de 140°, et dans laquelle on fait passer un courant très-lent d'oxygène ou d'air atmosphérique. Le gaz est absorbé lentement. — Au bout de 10 à 12 heures, l'oxydation est complète.

Dans leur brevet (2), MM. Dusart et Gelis indiquent les proportions suivantes :

Nitronaphtaline..	100 parties.
Potasse.	75
Chaux..	250

L'acide jaune qui prend naissance entre en combinaison avec la potasse, de manière qu'en traitant la masse par l'eau et saturant la liqueur par un acide, on précipite la matière colorante. Cette dernière cristallise en belles aiguilles fusibles à 100° et non volatiles.

L'acide nitroxynaphtalique conserve, à l'état sec, tout son éclat. Sa saveur est fraîche d'abord, puis amère; à l'état pulvérulent, il excite les muqueuses nasales.

L'acide nitroxynaphtalique joue le rôle d'un acide fai-

(1) *Comptes-rendus de l'Académie.* 10 juin 1861. T. 52, p. 1183.

(2) Dans ce brevet de MM. Dusart et Gelis, il est question de deux autres acides : un acide brun et un acide rouge ; mais les inventeurs n'indiquent pas leur préparation.

ble, et forme, avec les alcalis, des sels d'une coloration intense, très-solubles, cristallisables, donnant par double décomposition avec les sels métalliques, des précipités diversement colorés. Le bisulfate de soude se combine pour former un sel incolore cristallisant en fines aiguilles, l'aide nitrique l'attaque vivement, donne de l'acide oxalique en même temps qu'une résine rougeâtre qui, par une action prolongée, se transforme en acide phtalique. Il s'échauffe au contact de l'acide sulfurique, en developpant de l'acide sulfureux. Les agents réducteurs énergiques le transforment en une nouvelle substance, l'*oxynaphtylamine* qui est une base faible et ne peut exister à l'état de liberté sans se colorer rapidement.

L'acide nitroxynaphtalique forme des laques avec la plupart des oxydes métalliques, notamment une laque orange avec l'oxyde de plomb, et une belle laque rouge avec l'oxyde d'argent.

Il teint la soie et la laine en jaune d'or, mais se dégrade considérablement sous l'influence des acides.

Rouge d'acide nitroxynaphtalique. — L'acide nitroxynaphtalique précédent étant mélangé à son tour avec une nouvelle quantité de potasse caustique et de chaux éteinte, puis chauffé entre 200 et 250°, donne naissance à un acide rouge qui s'extrait de la même manière.

JAUNE DE NAPHTALINE, ou *Acide nitroxynaphtalique.*

Procédé de M. KNAB.

(Brevet du 4 avril 1863. — N° 58,034. — Brevet du 30 avril 1864. — N° 62,867).

Dans son premier brevet, M. Knab attaquait la naphtaline avec de l'acide azotique monohydraté; mais s'étant aperçu qu'il ne produisait ainsi que de la binitronaphtaline, et que la matière jaune qu'il entendait breveter se formait en très-petite quantité, il modifia son procédé et prit un second brevet à la date du 30 avril 1864.

Voici le résumé du second brevet :

Il attaque la naphtaline en la faisant bouillir pendant

quelque temps dans 5 fois son poids d'acide azotique à 40°, étendu de son double poids d'eau.

Le produit obtenu, il le fait bouillir de nouveau pendant une heure dans une eau ammoniacale contenant 5 pour 100 d'ammoniaque. La solution jaune filtrée précipite par les acides une matière colorante jaune peu soluble dans l'eau.

Cette matière, probablement l'acide nitroxynaphtalique de M. Dusart (1), teint la soie et la laine en un beau jaune d'or résistant à la lumière et jouissant d'un grand éclat. La nuance qu'il donne sur soie est plus foncée que celle fournie par l'acide picrique.

Matière rouge de M. Schutzenberger. — « Lorsqu'on chauffe, dit cet habile chimiste, la nitronaphtaline avec de l'acide sulfurique étendu d'un peu d'eau, il arrive un moment où l'acide est suffisamment concentré pour agir; le liquide prend une belle teinte rouge, et il se précipite une poudre noire, semblable aux substances ulmiques. Cette poudre noire, insoluble dans tous les dissolvants neutres, soluble en rouge sale dans l'acide sulfurique concentré, et précipitable sans altératiou par l'eau, m'a donné à l'analyse des nombres qui conduisent à la formule $C^{10}H^4O^4$, et qui sont les mêmes que ceux des corps rouges de M. Roussin (naphtazarine). La matière colorante rouge engendrée en même temps, paraît être de la naphtazarine obtenue d'abord aux dépens de la binitronaphtaline. L'eau-mère sulfurique retient du sulfate d'ammoniaque. En opérant sous pression, on arrive aux mêmes résultats avec l'acide sulfurique plus étendu, pourvu que l'on élève suffisamment la température. »

ACIDE THIONAPHTAMIQUE et THIONAPHTAMATES.

Cet acide et son isomère, l'*acide naphthionique*, découverts par M. Piria (2), renferment les éléments de la naphtylamine et de l'acide sulfurique anhydre.

(1) *Comptes-rendus de l'Académie.* T. LII, p. 1189.
Moniteur scientifique. 1861, p. 433.

(2) Piria, 1851, *Ann. de chim. et de phys.* 3e série. T. 31, p. 217.

Ils se produisent soit par l'acide sulfurique et la dinaphtylcarbamide, soit par l'acide sulfonaphtalique nitré et le sulfhydrate d'ammoniaque, soit enfin par l'action du sulfite d'ammoniaque sur la nitronaphtaline. Nous ne nous occuperons ici que de l'*acide thionaphtamique* et de ses sels, en vue de la préparation de la naphtylamine par le procédé de M. Piria.

Préparation de l'acide thionaphtamique. — « On chauffe dans un ballon de verre placé sur un bain de sable, 1 kilog. d'alcool avec 200 gram. de nitronaphtaline; lorsque toute la matière est dissoute, on ajoute 1 kilog. d'une solution de sulfite d'ammoniaque, à la densité de 1,24, en continuant toujours de chauffer le mélange, et en le remuant de temps en temps. Ce mélange prend d'abord une couleur rougeâtre, ensuite une teinte jaune qui se maintient jusqu'à la fin de l'opération. Pendant l'ébullition du liquide, il se forme sur la paroi intérieure du ballon une croûte abondante de lames cristallines très-épaisses de bisulfite d'ammoniaque. Cette croûte s'épaissit de manière que l'ébullition, au lieu de se faire régulièrement, est fréquemment interrompue par des dégagements instantanés de vapeur qui menacent de faire éclater le ballon. En essayant le liquide, lorsque la couche cristalline est formée, on le trouve ordinairement doué d'une réaction acide, et, dans ce cas, il faut le saturer en y ajoutant du carbonate d'ammoniaque en poudre, jusqu'à ce que la liqueur soit devenue alcaline, et jusqu'à dissolution complète des cristaux. Toutes les fois que des indices d'acidité se manifestent, il faut répéter la même opération. Si l'on oubliait cette précaution, l'acide thionaphtamique, qui est l'un des principaux produits de la réaction, serait en grande partie détruit, et il se formerait une grande quantité de matière résineuse qui, entravant la marche régulière de l'opération, rendrait encore plus difficile la préparation des autres produits.

Lorsqu'on emploie les quantités indiquées, l'opération est ordinairement terminée après huit heures d'ébullition soutenue. Pour s'en assurer, on n'a qu'à verser une goutte du liquide dans un verre d'eau. Si l'eau n'est pas

troublée, on est certain que la nitronaphtaline a été entièrement attaquée.

Après ce dernier traitement, le liquide obtenu se sépare en deux couches; la couche supérieure, plus abondante que l'autre, est une solution alcoolique des produits de la métamorphose de la nitronaphtaline; la couche inférieure est une solution aqueuse, saturée de sulfate d'ammoniaque et de l'excès de sulfite employé.

On décante la couche supérieure, on la concentre à feu nu dans une capsule, jusqu'à ce qu'elle prenne une consistance huileuse, puis on l'abandonne dans un endroit frais pendant vingt-quatre heures. Le liquide se prend alors en une masse de cristaux lamellaires d'un jaune orangé, qui constituent le sel ammoniacal de l'acide thionaphtamique. Le thionaphtamate d'ammoniaque ainsi obtenu peut être transformé en sel de potasse, qui sert à la préparation d'autres sels qu'on obtient facilement par double décomposition.

L'eau-mère dense et incristallisable dont on sépare les cristaux de thionaphtamate d'ammoniaque, renferme le sel ammoniacal de l'acide naphthionique.

L'acide thionaphtamique ne peut pas s'obtenir à l'état libre. Si l'on essaie de l'isoler en traitant le thionaphtamate d'ammoniaque par un acide, il se dédouble en acide sulfurique et en naphtylamine; l'acide acétique lui-même détermine cette décomposition.

Les *thionaphtamates* sont tous des sels solubles, cristallisés en tables nacrées, et ayant entre eux une grande ressemblance. Leurs solutions s'altèrent promptement au contact de l'air, en se colorant en rouge-brun, surtout en présence des acides libres, et par l'action de la chaleur ou de la lumière. En distillant un thionaphtamate avec un excès de chaux éteinte, on obtient de la naphtylamine sous la forme d'un liquide huileux qui cristallise par le refroidissement. Lorsqu'on fait bouillir un thionaphtamate avec un acide, il se décompose, et l'on obtient un sel de naphtylamine.

BINITRONAPHTALINE.

Syn. : *Nitronaphtalèse* (de Laurent).
Naphtaline binitrée.
Naphtaline biazotique (Pelouze et Frémy).
Dinitronaphtaline.
Nitrite naphtalique (Berzélius).

Formule. — $C^{20} H^6 (Az O^4)^2$ (Pelouze et Frémy).
$C^{20} H^6 (N O^4)^2$ (Gerhardt).
$C^{20} H^6 O^8 Az^2$ (Regnault).
$C^{10} H^6 O + \dddot{N}$ (Berzélius).

Composition élémentaire.

	Regnault (1).	Marignac (2).
Carbone	54.83	54.92
Hydrogène.	2.90	2.83
Oxygène.	29.57	12.46
Azote	12.70	29.79
	100.00	100.00

Laurent (1) a aussi fait connaître ce composé en 1835.

Ce corps a excité vivement l'attention des chimistes, il y a quelques années, non-seulement parce qu'il donne naissance, comme la mononitronaphtaline, à divers produits colorés dans des circonstances très-différentes, mais surtout parce que M. Roussin avait cru un instant avoir réussi à transformer ce composé en alizarine, identique avec l'alizarine de la garance. Les expériences ultérieures n'ont pas heureusement confirmé cette découverte, qui, réelle, eût été une véritable révolution et eût subitement amené la ruine dans l'exploitation agricole, l'industrie et le commerce de la garance et de ses dérivés.

« Les matières colorantes obtenues au moyen de la binitronaphtaline possèdent cependant un grand intérêt,

(1) Regnault, *Ann. de chim. et de phys.* T. 59, p. 382.
(2) Marignac, *Rev. scient. et industrielle.* T. 5, p. 366.

parce que certaines d'entre elles présentent un caractère très-différent des matières colorantes dérivées de l'aniline, et se rapprochent davantage de celles renfermées dans les racines et dans les bois de teinture (E. Kopp).

Préparation de la binitronaphtaline. — On peut préparer ce corps par l'un des procédés suivants :

Procédé de Laurent (1). — On fait bouillir de l'acide nitrique dans un grand ballon, en y jetant peu à peu de la naphtaline tant qu'il s'en dissout. Par le refroidissement, il se dépose des aiguilles à peine colorées en jaune. On les lave d'abord avec de l'acide nitrique, puis avec de l'eau et de l'alcool.

Procédé de M. Troost (2). — « On prépare d'abord de la protonitronaphtaline en traitant la naphtaline par un mélange d'acide nitrique ordinaire et d'acide fumant, marquant 44° Baumé, et contenu dans un vase refroidi de manière à éviter toute élévation de température et tout dégagement de vapeurs rutilantes. L'acide qui aura servi à cette expérience sera affaibli ; mais ramené au degré voulu à l'aide d'acide plus concentré, il pourra servir de nouveau. La matière cristalline ainsi obtenue à froid est égouttée et mise alors dans de l'acide nitrique *au maximum de concentration* (50° Baumé), et contenu comme le premier dans un vase refroidi. Elle s'y délite comme de la chaux vive dans l'eau, et se prend en une masse cristalline homogène, jaune pâle, occupant toute la capacité du vase, et qui, si l'on a bien opéré à froid en évitant tout dégagement de vapeurs rutilantes, est de la *binitronaphtaline* pure.

L'acide à 50° doit être préparé exprès, car l'acide fumant du commerce ne marque guère que 48° et ne produit nullement le même effet. Il y a également grand avantage à préparer soi-même l'acide, quand on veut

(1) *Ann. de chim. et de phys.* T. 59, p. 381.
Rev. scient. et industrielle. T. 6, p. 88, et t. 13, p. 68.

(2) *Bulletin de la Société chimique de Paris.* 1861. N° 4, p. 74.

le faire agir sur la benzine pour obtenir la nitrobenzine ordinaire. »

Procédé de M. Roussin (1). — « On dispose sous une hotte munie d'un bon tirage, 3 à 4 parties d'acide azotique monohydraté préparé par les procédés ordinaires, et l'on y fait tomber peu à peu, en agitant sans cesse, une partie de naphtaline. Chaque addition de naphtaline produit un bruit analogue à l'immersion d'un fer rouge dans l'eau. Il se dégage à la fin, surtout si le liquide s'échauffe trop, une certaine quantité de vapeurs rutilantes qu'il est facile d'éviter. Par le refroidissement, tout le liquide se prend en une masse cristalline. On divise cette masse, on la met égoutter, on la lave de manière à entraîner tout l'acide, et l'on sèche à l'étuve. La binitronaphtaline obtenue ainsi est presque complétement pure.

Un mélange d'acide azotique ordinaire et d'acide sulfurique concentré donne également de bons résultats. »

Procédé de M. Persoz. — Pour obtenir de la binitronaphtaline par ce procédé, on mélange 2 équivalents d'acide nitrique concentré avec un excès d'acide sulfurique, on introduit dans le mélange 1 éq. de naphtaline et on chauffe le tout. M. Kopp fait remarquer à ce sujet que dans ces circonstances, il se forme non-seulement de la binitronaphtaline, mais qu'il doit se produire en outre des acides sulfonitro et sulfobinitronaphtalique.

PROPRIÉTÉS DE LA BINITRONAPHTALINE. — Ce corps est solide, presque incolore, très-peu soluble dans l'éther, encore moins dans l'alcool, et tout-à-fait insoluble dans l'eau. Les cristaux de la binitronaphtaline qui se déposent d'une solution nitrique sont des prismes rhomboïdaux.

Elle fond à 185° ; en opérant sur une petite quantité, on peut la distiller sans altération, mais par un échauffement brusque elle se décompose.

Le chlore à chaud en dégage des vapeurs nitreuses en se substituant à elles pour former de la naphtaline bi-

(1) *Comptes-rendus de l'Académie.* 1861, T. 52, p. 968.

chlorée ou trichlorée. Chauffée avec une dissolution alcoolique de potasse, elle se dissout ; la liqueur devient rouge, puis brune, et il se dégage de l'ammoniaque; en saturant ensuite la potasse par l'acide nitrique, il se précipite un acide brun-noir que Laurent a nommé *acide nitronaphtalisique*.

Cet acide est floconneux, insoluble dans l'éther et l'alcool, et donne des sels bruns faisant explosion par la chaleur.

Les agents réducteurs transforment la binitronaphtaline en deux bases, la *ninaphtylamine* et l'*azonaphtylamine*.

FABRICATION DE COULEURS ROUGES ET BLEUES.

Procédés de M. LÉON SCHUCH, *de Loos-lez-Lille.*

(Brevet du 6 octobre 1864. — N° 64,657).

La description de ces procédés est ainsi conçue, mot pour mot :

« Ces couleurs s'obtiennent au moyen des composés nitrés des hydrocarbures solides, tels que naphtaline, paranaphtaline, pyrène et chrysène. »

Loos-lez-Lille, le 4 octobre 1864.

Signé : LÉON SCHUCH.

Ni plus ni moins.

Toujours la loi de 1814 sur les brevets d'invention..... sans l'*examen préalable*, si souvent demandé !

CHAPITRE III.

DÉRIVÉS PAR RÉDUCTION DES NITRONAPHTALINES.

PREMIÈRE PARTIE.

Nous étudierons d'abord les dérivés par réduction de la mononitronaphtaline.

Le plus important de ces dérivés est la *naphtylamine*.

NAPHTYLAMINE.

Syn. : *Naphtalidam* (Zinin).
Naphtalidine (idem).
Naphthalidine (Berzelius).
Azoture de naphtyle et d'hydrogène (Gerhardt).

Formule.— $C^{20}H^9Az$ (Pelouze et Frémy).
$C^{20}H^9N = NH^2(C^{20}H^7)$ (Gerhardt).
$C^{10}H^9Az$ (Schutzenberger).
$CNH^3 + C^{20}H^{12} = Nal\,Ak$ (Berzelius).

Composition élémentaire.

	Zinin (1). — Naphtalidam.						Zinin (2). Naphtalidine.	
Carbone. . .	83.82	83.84	84.00	83.90	»	»	83.90	83.82
Hydrogène.	6.28	6.61	6.51	6.40	»	»	6.40	6.28
Azote. . . .	9.90	»	»	»	9.01	9.62	9.62	9.90
	100.00	»	»	»	»	»	99.92	100.00

La *naphtylamine* a été découverte en 1842, par M. Zinin (3) qui l'obtint par la réduction de la nitronaphtaline sous

(1) Zinin, *Rev. scientif. et industrielle.* T. 12, p. 288.

(2) Zinin, *Rapport annuel* de Berzelius de 1844.

(3) Zinin, *Journ. fur. prakt. chem.* T. 27, p. 140, et en extrait dans *Ann. der chem. und pharm.* T 44, p. 283.

N. Zinin. — Description de quelques nouvelles bases organiques obtenues par l'action du sulfide hydrique sur les combinaisons des carbures hydriques avec l'acide hyponitrique. (*Bulletin scientifique de l'Académie de St-Pétersbourg.* T. 10, n° 18.)

l'influence du sulfhydrate d'ammoniaque, et l'appela *naphtalidam*, par l'addition de la première syllabe d'*ammoniaque*.

Depuis, elle a été obtenue par d'autres procédés que nous décrirons également, et qui sont dus à M. Piria, à M. Roussin et à l'application du procédé de réduction de M. Béchamp.

Procédé de M. Zinin (1). — « On met 1 partie de nitronaphtaline dans 10 p. d'alcool concentré, on sature le liquide par de l'ammoniaque, puis par de l'hydrogène sulfuré. Lorsque toute la nitronaphtaline s'est dissoute, et que la liqueur possède une couleur foncée d'un vert sale, on l'abandonne pendant un jour ; il se dépose alors quelques cristaux de soufre, l'odeur de l'hydrogène sulfuré disparaît presque entièrement, et l'on remarque une forte odeur ammoniacale. On chasse l'alcool par la distillation en enlevant les cristaux de soufre à mesure qu'ils se déposent, et cela jusqu'à ce que le résidu se sépare en deux couches : la couche inférieure de naphtylamine impure est recouverte d'une dissolution de ce corps dans l'alcool faible. On sature le tout par de l'acide sulfurique et l'on purifie par plusieurs cristallisations le sulfate de naphtylamine qui se dépose alors, puis on sature ce sel par de l'ammoniaque aqueuse, qui précipite la naphtylamine. »

Procédé de M. Piria (2). — Ce procédé repose sur la facilité avec laquelle les *thionaphtamates alcalins* se métamorphosent en *naphtylamine* sous l'influence de l'acide sulfurique étendu.

Lorsqu'on verse de l'acide sulfurique étendu dans une solution de thionaphtamate de potasse, de soude ou d'ammoniaque, et qu'on chauffe le mélange, il se forme, même avant l'ébullition du liquide, une bouillie cristalline ; si la solution est assez concentrée elle se prend en une masse de cristaux lamellaires doués d'un éclat argentin. Si l'on continue de chauffer, les cristaux se redissol-

(1) Gerhardt, *Chimie organique*. T. 3, p. 464.
(2) Piria, *Ann. de chim. et de phys.* 3e série. T. 31, p. 217.

vent, et par le refroidissement, ils se déposent de nouveau. On les purifie par des cristallisations successives dans l'eau ou l'alcool ; on obtient ainsi le sulfate de naphtylamine, qu'il suffit de distiller avec un excès de chaux éteinte, pour en extraire l'alcali.

Préparation du chlorhydrate de naphtylamine. — Procédé de M. Piria. — On chauffe une solution aqueuse et assez concentrée d'un thionaphtamate alcalin, jusqu'à ce qu'elle soit près de bouillir. Dans cet état, on y ajoute de l'acide chlorhydrique pur; ensuite on fait bouillir le mélange pendant quelques instants : si la solution est très-concentrée, il se forme, même à chaud, un dépôt cristallin composé de sulfate et de chlorhydrate de naphtylamine; dans ce cas, on ajoute de l'eau et l'on chauffe jusqu'à ce que le dépôt soit entièrement redissous. On précipite ensuite tout l'acide sulfurique par un excès de chlorure de baryum, on chauffe et l'on filtre le liquide bouillant pour le séparer du sulfate de baryte. Le chlorhydrate de naphtylamine cristallise par le refroidissement en longues aiguilles groupées autour d'un centre commun. Par l'addition de l'acide chlorhydrique concentré à l'eau-mère, une nouvelle quantité de ce sel cristallise.

Procédé de MM. Béchamp et Drion. — D'après ces chimistes, on prend 3 parties de nitronaphtaline qu'on fond dans une grande capsule de porcelaine, et on y mélange 2 parties de limaille de fer, aussi pure et divisée que possible. Le mélange est alors retiré du feu et traité par 2 parties d'acide acétique concentré du commerce. Quand la réaction très-vive qui se manifeste est calmée, on mélange à 1 partie 1/2 de chaux vive, et on distille dans une cornue.

Application de la méthode de M. Béchamp. — On mélange dans un vase en terre ou en fonte, du fer en limaille, de la nitronaphtaline et de l'acide acétique. La réaction commence dès que la nitronaphtaline est fondue, elle est très-vive ; la masse introduite dans une cornue

est distillée au bain de sable à une température supérieure à 300°. L'on obtient deux couches, l'une aqueuse renfermant de l'acide acétique, l'autre huileuse, dense, et principalement formée de naphtylamine impure et noire, et d'un autre alcali auquel MM. Schutzenberger et Willm (1) ont donné le nom de *phtalamine*.

On sépare ces deux bases en utilisant la différence de solubilité de leurs sulfates dans l'eau.

Le sel le moins soluble est le sulfate de naphtylamine, le sel le plus soluble est le sulfate de phtalamine.

La *phtalamine* $C^8H^9AzO^2$, est une base huileuse, plus lourde que l'eau, dont les sels rougissent moins facilement à l'air que ceux de la naphtylamine.

Procédé de M. Roussin. — On introduit dans un ballon 6 parties d'acide chlorhydrique du commerce, 1 p. de nitronaphtaline préparée comme ci-dessus, et l'on ajoute à ce mélange une quantité de grenaille d'étain telle qu'elle atteigne la surface du mélange. Le liquide ne doit occuper que la moitié de la capacité du ballon. On porte l'appareil au bain-marie, et l'on agite de temps en temps. Au bout de quelques instants, une réaction énergique se déclare ; la nitronaphtaline disparaît, et la liqueur devient limpide, quoique colorée en brun. On décante le liquide dans une terrine en grès contenant un mélange de 2 litres d'acide chlorhydrique du commerce et de 1 litre d'eau, où bientôt il se solidifie presque complétement par la cristallisation du chlorhydrate de naphtylamine.

Lorsque cette bouillie est complétement froide, on la met à égoutter sur une toile forte et on la soumet à une compression énergique. Pour purifier ce sel, il suffit de le dessécher complétement, de le faire dissoudre dans l'eau bouillante, d'y ajouter du sulfure de sodium pour précipiter l'étain et de filtrer la liqueur sur du papier mouillé qui retient une matière goudronneuse. Par le refroidissement, le chlorhydrate de naphtylamine cristallise.

(1) *Comptes-rendus de l'Académie.* T. 47, p. 82.

On l'égoutte, on le comprime et on le sèche dans une étuve chauffée à + 100°.

Le chlorhydrate de naphtylamine se sublime facilement à la façon de l'acide benzoïque ou du sel ammoniac.

Il est alors très-léger, en flocons d'une blancheur éclatante et d'une grande pureté.

Les eaux-mères de la dernière cristallisation du chlorhydrate de naphtylamine peuvent servir à la préparation de la naphtylamine elle-même, ou bien être utilisées dans cet état.

La préparation de ces divers produits est tellement simple par ces procédés, qu'il suffit d'une journée pour obtenir plusieurs kilogrammes de chlorhydrate de naphtylamine, en parlant de la naphtylamine elle-même.

Autre procédé par le zinc et l'acide sulfurique ou chlorhydrique.

On dissout, dans un matras en verre, de la nitronaphtaline, qu'on prépare facilement en traitant à la température ordinaire la naphtaline par l'acide azotique à 1.48 de densité.

Cette dissolution se fait à la température ambiante dans la quantité nécessaire d'alcool ordinaire, puis on y ajoute le même volume d'acide chlorhydrique du commerce, et enfin, autant de rognures de zinc qu'il en faut pour produire à l'instant un dégagement énergique de gaz hydrogène. — Au bout de quelques minutes, on a obtenu une solution parfaitement claire dans laquelle, après filtration, il se sépare, au bout de peu de temps, par le refroidissement, du chlorhydrate de naphtylamine en beaux cristaux mamelonnés. Si, dans ce procédé de réduction on remplace l'acide chlorhydrique par l'acide sulfurique, on obtient tout aussi aisément, dans les mêmes conditions, le sulfate de naphtylamine.

Observation de M. du Willdes.— Dans la préparation de la naphtylamine par la distillation d'un de ses sels avec la chaux, il est bon de tenir compte de l'observation de M. du Willdes, qu'il faut distiller les sels de naphtylamine

avec de la chaux vive, et non avec de la chaux hydratée, car, sous l'influence de cette dernière, la plus grande partie de la naphtylamine est de nouveau transformée en naphtaline.

CARACTÈRES ET PROPRIÉTÉS DE LA NAPHTYLAMINE ET DE SES SELS.

La naphtylamine forme des aiguilles blanches, fines, soyeuses et aplaties, d'une odeur forte et désagréable, d'une saveur amère et piquante. Elle fond à 50°, bout à environ 300°, et distille sans altération. Elle est presque insoluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'alcool et l'éther. Conservée longtemps à 20 ou 25° dans des flacons bouchés, elle se sublime en paillettes minces et flexibles. Elle n'exerce aucune action alcaline sur le tournesol.

Elle s'altère légèrement à l'air en se colorant en violet.

Elle se dissout aisément dans tous les acides, en donnant des sels blancs ordinairement bien cristallisés. — L'ammoniaque la sépare de ses combinaisons.

Le chlore sec n'altère pas la naphtylamine à la température ordinaire; mais à chaud, il produit une matière résineuse.

Lorsqu'on fait passer du chlore dans une solution aqueuse de chlorhydrate de naphtylamine, elle se colore en violet en séparant une résine brune.

Traitée par l'acide nitrique concentré, la naphtylamine se transforme en une poudre brune, soluble dans l'alcool en un liquide rouge ou violacé.

Quelquefois aussi, il se forme des cristaux dorés, semblables à la murexide. D'après M. Liebig (1), l'acide nitrique colore en violet tous les sels de naphtylamine.

Le sulfure de carbone réagit sur la naphtylamine en produisant la dinaphtylcarbamide.

En condensant dans une solution éthérée de naphtylamine les vapeurs d'acide cyanique, on obtient l'urée naphtylique (2) $C^{22}H^{10}Az^{2}O^{2}$, qui cristallise dans l'alcool

(1) Liebig, *Chimie organique*. T. III, p. 178.

(2) Schiff, *Journ. fur. prakt. chem.* T. 70, p. 264, et t. 61, p. 108.

en belles aiguilles aplaties, et qui forme, avec l'acide oxalique, un précipité cristallin.

La décomposition spontanée de l'urée naphtylique donne naissance à un corps résineux, dont la solution alcoolique est rouge, mais passe au violet par l'addition d'un acide. La neutralisation de l'acide par un alcali rétablit la teinte primitive.

Lorsqu'on soumet la naphtylamine ou ses sels à l'action des mêmes réactifs que ceux employés pour produire les couleurs dites d'aniline, on obtient des composés colorés très-intéressants, que M. E. Kopp désigne sous le nom général de *naphtaméines*, quoique la naphtaméine proprement dite, soit plutôt le correspondant de l'aniléine (violet d'aniline), et qu'on devrait admettre des naphtalifuchsines et naphtazaléines, correspondant aux fuchsines et azaléines du commerce.

DÉRIVÉS COLORÉS DE LA NAPHTYLAMINE, OU NAPHTAMÉINES.

NAPHTAMÉINE DE M. PIRIA. — Il résulte des recherches de Piria (1), que les *sels de naphtylamine* présentent une réaction caractéristique au contact du perchlorure de fer, du chlorure d'or, du nitrate d'argent, du bichromate et du permanganate de potasse, et en général de tous les corps oxydants, par voie directe ou indirecte : ils donnent par ces réactifs un précipité de couleur azurée très-belle, qui, peu à peu, passe au pourpre. Le précipité constitue un produit d'oxydation, que M. Piria appelle *naphtaméine*. On filtre, on lave parfaitement avec de l'eau et on fait sécher. Suivant le mode de préparation, la nuance de la naphtaméine varie.

Par l'action du perchlorure de fer sur une solution aqueuse de chlorhydrate de naphtylamine un peu alcoolisée, qui provoque la réduction du sel de fer et la formation d'ammoniaque, on obtient une naphtaméine amorphe, d'une couleur pourpre foncé, semblable à l'orcéine.

La naphtaméine proprement dite, produite dans les

(1) *Ann. de phys. et de chim.* 3e série. T. 31, p. 217.

conditions ci-dessus, par M. Piria, est insoluble dans l'eau et les alcalis caustiques. L'acide sulfurique concentré la dissout à froid, en produisant un liquide bleu qui ressemble à une dissolution d'indigo dans l'acide sulfurique; l'eau précipite la naphtaméine, mais déjà un peu altérée.

L'alcool la dissout en petite quantité; l'éther la dissout aisément. La dissolution éthérée est pourpre intense, et dépose par l'évaporation spontanée, la naphtaméine à l'état amorphe.

La naphtaméine est également soluble dans l'acide acétique avec une belle couleur violette, et la solution n'est pas troublée par l'eau.

On peut l'employer pour la teinture de la soie et du coton et pour l'impression, mais malheureusement, au dire de M. Perkin (1), les nuances ont si peu de vivacité et de brillant, qu'elles ne promettent guère pour l'avenir de la naphtaméine comme matière colorante.

La solution acétique de naphtaméine est précipitée par presque tous les acides, alcalis et les sels alcalins, terreux et métalliques.

L'acide tartrique fait seul exception.

Exposée à la chaleur, la naphtaméine fond et se décompose en dégageant une vapeur aromatique ayant l'odeur de la naphtaline, et en laissant un charbon qui se consume difficilement, mais qui ne laisse pas de résidu.

M. E. Kopp a constaté (2) la propriété que possède la naphtaméine de se réduire sous l'influence d'agents désoxydants, et de se réoxyder au contact de l'air ou de l'oxygène.

Observations de M. Hugo Schiff (3). Ce chimiste, qui s'est occupé aussi, en 1857, de la naphtaméine, a constaté que la matière colorante bleu indigo se produit par l'action du chlorure de platine, du chlorure de zinc, du bichlorure d'étain, du sublimé corrosif, de l'acide chro-

(1) Perkin, *Chem. News*. 1861, n° 79, p. 352.
(2) E. Kopp, *Répertoire de chim. appl.* 1860. Novembre, p. 345.
(3) H. Schiff, *Chemic. Gaz.* 1857, p. 211.

mique sur les sels de naphtylamine ; il a constaté, de plus, que le composé bleu ne renferme jamais ni chlore ni métal et que ses propriétés sont conformes à celles indiquées par M. Piria.

La naphtaméine est incristallisable, ne forme point de combinaison ni avec les bases, ni avec les acides, et n'est pas altérée par l'acide sulfureux. D'après M. H. Schiff, la formule de ce corps serait $C^{20}H^{19}AzO^2$, composition d'où M. H. Schiff tire la conséquence que la naphtylamine, en passant à l'état de naphtaméine, ne perd pas de l'hydrogène et les éléments de l'ammoniaque, comme l'admet M. Piria, mais que le composé bleu est le résultat de l'oxydation de la naphtylamine, et il propose de lui donner le nom d'*oxynaphtylamine*, nom mal choisi, au dire de M. Kopp, puisqu'il ferait supposer que ce corps joue le rôle de base, ce qui n'est pas. — Cette dénomination a, de plus, l'inconvénient d'être semblable à l'oxynaphtylamine de M. Dusart, substance tout à fait différente de la naphtaméine.

ROUGE DE NAPHTYLAMINE.

Procédé de M. Hugo Schiff. — 1857. — (?)

Dans un travail publié il y a quelques années, M. Hugo Schiff (1) a démontré que la naphtylamine, base solide et d'un équivalent fort élevé, se comportait d'une manière analogue à l'aniline, et que, comme cette dernière base, elle fournissait des matières colorantes par l'oxydation.

Jusqu'à présent la naphtylamine n'aurait servi qu'à la production de couleurs violettes, mais M. Hugo Schiff a réussi à en obtenir une matière *rouge écarlate* par l'action de *l'eau régale*, en présence de l'acide sulfurique concentré. Le chlorhydrate de naphtylamine est dissous dans l'acide sulfurique contenant un peu d'acide azotique.

Si on opère sur le sulfate de naphtylamine, on obtient une masse brunâtre, mais on réussit facilement à produire aussi le rouge de naphtylamine avec le sulfate, si,

(1) *Chemical Gazette.* 1857, p. 211 (?)
Le Technologiste. Mars 1864.

en outre de l'acide azotique, l'acide sulfurique est additionné d'un peu d'acide chlorhydrique. Cette expérience démontre que la production de la matière rouge est due à l'action de la petite quantité d'eau régale qui prend naissance.

MATIÈRES COLORANTES OBTENUES DE LA NAPHTYLAMINE.

Par MM. Scheurer-Kestner *et* A. Richard (1). — 15 novembre 1860 et 29 mai 1861.

Les recherches de ces chimistes ont surtout porté sur la manière de transformer la naphtylamine en matière colorante rouge, absolument comme on transforme l'aniline en fuchsine, azaléine et rouge d'aniline.

Ils ont appliqué à cet effet à la naphtylamine des réactions analogues.

Les chlorures anhydres, les nitrates et la réduction de l'acide arsénique, appliqués à la naphtylamine produisent, comme avec l'aniline, des matières colorantes plus ou moins rouges, ou plus ou moins bleutées.

Traitement par le bichlorure d'étain fumant.

On fait un mélange de 5 à 10 parties de naphtylamine, et de 3 à 4 parties de bichlorure d'étain fumant, que l'on maintient en ébullition pendant quelques minutes. On obtient ainsi une masse fortement colorée, qui se solidifie par le refroidissement. En traitant par l'eau bouillante alcoolisée la matière ainsi obtenue, il s'en sépare une résine brune, et le liquide se colore en rouge; il suffit d'a-

(1) Le travail de MM. Scheurer-Kestner et A. Richard a été lu à la Société industrielle de Mulhouse, dans la séance du 29 mai 1861, à la suite de l'ouverture du pli cacheté déposé par M. Scheurer-Kestner, le 15 novembre 1860. Le pli cacheté en question contenait un échantillon de soie teint avec la matière colorante préparée en traitant la naphtylamine par le *nitrate de mercure*, ce sel pouvant être remplacé par le *bichlorure d'étain*, et en général par tous les agents producteurs du rouge ou du violet d'aniline. (*Bulletin de la Société industrielle, de juillet* 1861.)

jouter à ce liquide un peu de carbonate de soude, ou de chlorure de sodium pour précipiter la matière colorante à l'état de pâte. Cette matière, redissoute dans l'eau bouillante, teint la laine et la soie en violet-rouge.

Traitement par l'acide azotique et les azotates.

Lorsqu'on mélange la naphtylamine avec l'acide azotique de 1.35 à 1.40 de densité et qu'on chauffe au bain-marie, il se forme une belle coloration bleue, qui disparaît en grande partie par le refroidissement; mais si on a le soin d'élever la température à 140 ou 150° C., le mélange prend une couleur plus ou moins foncée, et l'on obtient une masse pâteuse qui abandonne à l'eau bouillante, acidifiée par un peu d'acide azotique, une matière d'un rouge-violet, en même temps qu'il s'en sépare un corps brun d'un aspect résineux.

On filtre la dissolution et on la précipite par le sel marin; il s'en sépare ainsi une matière floconneuse violette, soluble dans l'alcool et l'acide acétique, et que les alcalis paraissent détruire.

Cette matière colorante, dissoute dans l'eau aiguisée d'acide acétique, donne, sur la soie et la laine, une nuance analogue à celle obtenue par l'action du bichlorure d'étain.

La préparation de cette matière colorante, au moyen de l'acide azotique, offre de grandes difficultés; il faut agir avec beaucoup de précautions pour éviter une décomposition complète, qui a lieu à une température voisine de celle où s'opère la transformation de la naphtylamine en matière colorante.

Lorsqu'on pousse la température un peu trop loin, des vapeurs jaunes se dégagent et il ne reste qu'un charbon spongieux.

L'opération est beaucoup plus facile en employant l'azotate de mercure, la réaction s'opère déjà au bain-marie; le sel de mercure est réduit, et du mercure métallique se retrouve au fond de la capsule dans laquelle on a opéré. Au bout de quelques minutes, la réaction paraît achevée, et l'on obtient une masse noire qui, traitée par

l'eau alcoolisée ou par l'acide acétique bouillant, cède à ces véhicules la matière colorante.

Ces différentes méthodes donnent avec la naphtylamine des nuances plus ou moins bleutées, comme, du reste, cela a lieu avec l'aniline.

En employant, en général, un grand excès de naphtylamine, ou en faisant bouillir la matière violette avec un excès de cet alcaloïde, on peut faire varier les nuances du rouge-violet au bleu-gris absolument comme pour l'aniline.

Les acides énergiques ne paraissent pas exercer d'action sur les rouges de naphtylamine.

Ceux-ci se dissolvent dans l'acide sulfurique monohydraté en produisant une dissolution vert émeraude; l'eau les en précipite sans altération. Cette réaction permettra de distinguer facilement les rouges de naphtylamine des rouges et violets d'aniline. — Il suffit, pour cela, de dissoudre la matière colorante dans l'alcool et d'y ajouter un peu d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique.

Ces deux acides étendus bleuissent le violet d'aniline, jaunissent les rouges de cette base, et sont sans action sur ceux de naphtylamine.—L'acide sulfurique concentré seul transforme les rouges de naphtylamine en une dissolution verte.

La naphtylamine qui a servi aux expériences de MM. Scheurer-Kestner et Richard a été préparée par la réduction de la nitronaphtaline, par le fer et l'acide acétique (procédé Béchamp), — mais cette préparation est beaucoup plus facile et le rendement bien supérieur, en employant le procédé de M. Roussin.

ROUGE-VIOLET DE M. ROUSSIN (1). — 22 Avril 1861.

Lorsqu'on chauffe le chlorhydrate de naphtylamine brut, c'est-à-dire renfermant du perchlorure d'étain (2), à une température de $+230^{\circ}$ à $+250^{\circ}$ environ au bain

(1) *Comptes-rendus de l'Académie*. 1861. 22 avril, p. 798.

(2) La réaction s'accomplissant sous l'influence d'un excès d'étain, on devrait penser que c'est plutôt du protochlorure d'étain qui se trouve en solution (observation de M. E. Kopp).

d'huile, en outre de la grande proportion de sel organique qui se sublime, il reste dans la cornue une masse noirâtre, brillante, comme frittée. Cette matière est réduite en poudre fine et traitée à plusieurs reprises par l'eau bouillante pour lui enlever tout ce qu'elle renferme de soluble. Après la dessiccation, on la traite par l'alcool bouillant, qui la dissout presque complétement en prenant une coloration rouge-violet très-intense. Appliquée sur les étoffes, cette couleur est inaltérable à la lumière, aux acides et aux alcalis.

« Malheureusement, dit M. Kopp, cette matière colorante présente le défaut général des naphtaméines, c'est de ne posséder ni l'éclat, ni la beauté, ni le brillant, ni la pureté de nuance des violets d'aniline. »

VIOLET DE NAPHTYLAMINE.

Procédé de M. Du Willdes (1), *répétiteur à l'Ecole vétérinaire et d'agriculture de Bruxelles.*

En traitant la naphtylamine au bain-marie par le tiers de son poids de protoxyde ou de bioxyde de mercure, on voit, au bout de quelques secondes, sa couleur se foncer, et en moins d'une minute la matière devient d'un noir foncé. On retire alors du feu, et le produit ainsi obtenu et séparé du mercure qui reste au fond du vase est un corps visqueux, non amorphe, qui se liquéfie aisément par la chaleur, insoluble dans l'eau et les huiles légères de goudron. On met cette dernière propriété à profit pour lui enlever la naphtylamine qu'il pourrait encore contenir. Ce corps est soluble dans l'alcool, l'éther et l'esprit de bois, auxquels il communique une magnifique couleur violette. Cette couleur devient très-foncée si la solution est tant soit peu concentrée. Ces dissolutions ont la propriété de teindre les tissus en violet. La couleur se développe encore en la faisant bouillir avec une dissolution d'acide tartrique. Les alcalis et le contact prolongé de l'air altèrent néanmoins cette couleur, que M. Du Willdes propose d'appeler *violet de naphtylamine.*

(1) *Le Technologiste.* Juillet 1861.

JAUNE DE NAPHTYLAMINE.

Procédé de M. Hugo Schiff (1).

La *disulfonaphtylcarbamide*, qu'on obtient par l'action du sulfure de carbone sur la naphtylamine, peut servir à la production d'une matière jaune intense. La solution d'un vert foncé, de la combinaison de la disulfonaphtylcarbamide dans l'acide sulfurique, se colore en brun par l'addition d'un peu d'acide nitrique. Cette solution étendue d'eau, ou neutralisée par un alcali, dépose la matière jaune sous forme de gros flocons.

ACTION DES AZOTITES SUR LES SELS DE NAPHTYLAMINE.

Nitrosonaphtyline (2). — Un mélange de chlorhydrate de naphtylamine et d'azotite de potasse donne immédiatement un précipité rouge-brun qui, lavé, séché et dissous dans l'alcool, se présente, après évaporation à siccité, sous forme d'une poudre cristalline rouge foncé, avec des reflets verts métalliques, comme la murexyde.

La découverte de ce corps, que croyait avoir faite M. Roussin (3), est due à MM. Perkin (2) et Church, et remonte à l'année 1856.

La *nitrosonaphtyline* $C^{20}H^{8}Az^{2}O^{2}$ est insoluble dans l'eau. Les acides dilués ne la dissolvent pas. L'acide nitrique la détruit; l'acide sulfurique fumant la dissout avec une couleur pourpre bleuâtre. — L'action prolongée de l'hydrogène naissant la détruit. — Les alcalis ne l'altèrent pas.

Elle est soluble dans l'alcool et la benzine.

La solution alcoolique est d'un beau rouge; les acides colorent cette solution en violet; les alcalis rétablissent

(1) *Chemical Gazette*. 1857 (?)
Le Technologiste. Mars 1864.

(2) Perkin, *The Quart. Journ. of chem. Societ.* Avril 1856, p. 1 et 18, et Gerhardt, tome 4, p. 1025, et l'*Institut*. 1856, p. 299.

(3) *Comptes-rendus de l'Académie*. 1861. T. 52. 22 avril, n° 16, p. 796. (Sur les dérivés colorés de la naphtylamine).

la couleur primitive. La solution teint en orangé le coton, la toile, le papier, etc.

La *nitrosonaphtyline* prend aussi naissance par la réduction de la binitronaphtaline au moyen de l'hydrogène naissant (Gerhardt).

Le corps analogue existe dans la série de l'aniline et se forme exactement dans les mêmes conditions :

La *nitrosophényline*, découverte aussi par M. Perkin (1), est presque insoluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'alcool et dans les acides. L'acide chlorhydrique concentré, l'acide sulfurique dilué la dissolvent avec une magnifique couleur cramoisie; sa solution alcoolique est d'un rouge foncé par transmission et entièrement transparente; vue par réflexion, elle paraît opaque et d'un beau rouge orangé, comme si elle tenait du vermillon en suspension.

La nitrosonaphtyline et la nitrosophényline n'existent pas seules; elles ont chacune un isomère qui est également rouge.

Observations de M. Roussin. — Sans avoir eu connaissance des recherches de Perkin, M. Roussin, qui s'est occupé si sérieusement des dérivés colorés de la naphtylamine, avait, de son côté, signalé comme nouvelle la matière colorante obtenue par l'action de l'azotite de potasse sur le chlorhydrate de naphtylamine. — Le travail de M. Roussin (2) renfermant des observations nouvelles, nous en extrairons celles qui complètent les faits avancés par M. Perkin.

L'application de cette réaction à la teinture est très-simple : il suffit de plonger dans une solution de chlorhydrate de naphtylamine, chauffée à $+50°$, des écheveaux de soie ou de laine, de les tordre pour exprimer l'excédant du liquide, puis de les plonger dans une solution étendue et froide d'azotite de potasse. On lave ensuite à grande eau et l'on passe dans une eau alcaline. Les nuances que l'on peut obtenir varient suivant la concen-

(1) Perkin *The Quart. Journ. of chem. Societ.* Avril 1856, p. 1 et 18, et Gerhardt, tome 4, p. 1025, et l'*Institut*. 1856, p. 299.

(2) *Comptes-rendus de l'Académie*. 1861. T. 52. 22 avril, n° 16, p. 796. — (Sur les dérivés colorés de la naphtylamine.)

tration des liqueurs et leur degré d'acidité, depuis la couleur aurore jusqu'au rouge marron très-foncé. — Ce qui caractérise surtout cette matière colorante, c'est sa fixité. Elle est inaltérable à la lumière, inattaquable par les chlorures décolorants, l'acide sulfureux, les solutions alcalines et les liqueurs acides. — Les acides énergiques, lorsqu'ils sont concentrés, font virer cette couleur au violet tant que l'étoffe reste imprégnée d'acide. — Un simple lavage à l'eau, ou la simple dessiccation, suffit pour rétablir la nuance dans toute son intégrité. — Par sa stabilité exceptionnelle, cette couleur rappelle l'alizarine elle-même. Elle ne peut manquer d'entrer facilement dans la teinture industrielle.

M. Z. Roussin a réussi, dit-il, à fixer d'une manière plus durable la couleur violette instable indiquée ci-dessus, en faisant usage d'acides organiques fixes, assez énergiques pour faire virer la couleur du rouge au violet, et sans action nuisible sur les tissus eux-mêmes. Les acides tartrique, citrique, oxalique, etc., réussissent parfaitement.

D'après M. Perkin, la soie teinte en violet par la nitrosonaphtyline dans un bain acide, est brûlée et altérée au bout de peu de temps par l'action de l'acide. — Même les acides tartrique et oxalique exercent à la longue, par leur présence, une action pernicieuse pour la ténacité des tissus.

M. Perkin a essayé de préparer un *acide sulfonitrosonaphtylique*, dans l'hypothèse que si une pareille combinaison pouvait être produite, elle possèderait une couleur violette, puisqu'elle serait par sa nature même un acide. Mais quoique l'acide sulfurique dissolve la nitrosonaphtyline, formant une solution bleue, il n'en résulte aucune combinaison.

M. Perkin essaya encore d'obtenir le résultat désiré en traitant l'acide sulfonaphtylamique par l'acide nitreux; mais la réaction ne produit que de la nitrosonaphtyline, l'acide sulfurique étant simplement éliminé de l'acide sulfonaphtylamique.

En faisant passer du gaz nitreux dans du nitrate de

naphtylamine délayé dans l'eau, il se dégage, d'après M. Ganahl (1), du gaz azote, et la matière passe peu à peu au brun jaunâtre. A l'ébullition, le mélange dépose une poudre brune qui, lavée à l'eau et reprise plusieurs fois par l'alcool bouillant, cristallise en petites aiguilles brun rougeâtre ayant tous les caractères d'un acide. — Ce corps colore fortement la peau et les tissus en jaune.

Naphtulmine *de MM. Schutzenberger et Willm* (2).

Ces habiles chimistes ont constaté que dans le traitement du chlorhydrate de naphtylamine par le nitrite de potasse, il se dégage du gaz azote, et qu'après le traitement par l'alcool et l'éther de la masse poreuse obtenue, il reste un résidu assez volumineux, noir, ulmique, ne contenant plus d'azote, insoluble dans tous les dissolvants, dans les acides et les alcalis.

« L'acide sulfurique concentré le dissout seul avec une couleur bleue d'indigo foncé; l'eau précipite de nouveau de la dissolution le produit non altéré. Convenablement purifié par des dissolutions dans l'acide sulfurique et des précipitations par l'eau, ce corps, que nous proposons d'appeler *naphtulmine*, a fourni à l'analyse des nombres qui conduisent à la formule $C^{20}H^6O^4$. Ce serait de l'*hydrure d'oxynaphtyle*, ou au moins un isomère. »

Au premier coup-d'œil, dit M. E. Kopp, on ne peut manquer d'être frappé de la relation qui existe entre la *naphtulmine* de MM. Schutzenberger et Willm, $C^{20}H^6O^4$, et l'*alizarine* $C^{20}H^6O^6$. Ces deux corps ne diffèrent que par 2 équiv. d'oxygène que l'alizarine contient en plus.

Il serait certainement du plus haut intérêt d'essayer l'action des corps oxydants sur la naphtulmine. Il ne serait nullement impossible qu'une oxydation bien ménagée pût transformer la naphtulmine en alizarine.

La solubilité de la naphtulmine dans l'acide sulfurique pourrait peut-être singulièrement faciliter cette transfor-

(1) *Traité de chimie* de Gerhardt. T. 4, p. 1026.
(Expériences de Ganahl communiquées à Gerhardt, par MM. Ganahl et Chiozza.) — *Chem. centrbl.* 1856, p. 820.

(2) *Comptes-rendus de l'Académie.* 10 mai 1858. T. 46, p. 894.

mation. M. E. Kopp conseille l'emploi des peroxydes de plomb, de manganèse, des chromates et manganates alcalins, de l'acide nitrique étendu, des sulfates de mercure, d'argent, etc.

Le travail de M. Roussin a été publié le 22 avril 1861, et le 29 avril 1861, M. Chagnet prenait un brevet (nº 49,452) pour revendiquer *comme sa propriété* l'application à la teinture de la réaction de MM. Perkin et Roussin (!)

Ionnaphtine *de M. Carey-Lea* (1).

Cette matière colorante, due également à la réduction de la nitronaphtaline, a été observée par M. Carey-Lea dans les circonstances suivantes :

« Après la réduction de la nitronaphtaline par la limaille de fer et l'acide acétique dans une cornue munie d'un récipient bien refroidi, de manière à recueillir les produits volatils qui se dégagent pendant cette opération, il se condense dans le récipient, surtout si l'on chauffe le mélange pendant assez longtemps, une liqueur présentant des réactions intéressantes.

« Elle est d'une couleur rougeâtre pâle et exhale l'odeur désagréable de la naphtaline. Par l'addition d'un acide minéral, sa teinte passe au violacé. En chauffant ce même liquide dans une capsule au bain de sable, après y avoir ajouté de l'acide sulfurique étendu, la teinte violette devient de plus en plus foncée et se convertit en bleu pourpre intense. Au bout d'un certain temps, il se précipite une matière cristalline noirâtre qu'on sépare par filtration. La liqueur filtrée brune, si l'on continue à la chauffer, passe de nouveau au violet pourpré et dépose une nouvelle quantité de précipité. Les eaux-mères deviennent enfin troubles et d'un brun sale.

« Ces dernières, saturées par de l'ammoniaque, déposent des flocons bruns qui, traités par du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique, deviennent noirs. Ils sont

(1) *Sillimann, Americ. Journ.* Nº 95. Septembre 1861.
E. Kopp, *Matières colorantes artificielles dérivées du goudron.* 2e partie.
Moniteur scientifique. T. 3. 1861. 119e livr., p. 606.

alors insolubles dans l'eau et l'alcool, mais se dissolvent dans l'acide nitrique faible, en donnant une solution violette foncée, dont la pureté de nuance laisse, toutefois, beaucoup à désirer. M. Carey-Lea suppose que cette matière pourrait être identique avec celle obtenue par M. Du Willdes (*Répertoire de Chimie appliquée*, mai 1861, p. 172) en traitant la naphtylamine par l'oxyde de mercure (voir page 328).

« La matière cristalline noirâtre ne se forme qu'en quantité extrêmement faible. Recueillie sur un filtre, elle apparaît sous forme d'aiguilles présentant un reflet vert doré très-brillant. Après avoir été dissoute dans l'alcool, elle se dépose, par l'évaporation, en poudre rouge foncée qui, frottée avec un corps dur et poli, reprend l'éclat métallique verdâtre.

« La solution alcoolique est d'un rouge de sang intense. Par l'addition successive de petites quantités d'acide sulfurique ou nitrique, elle passe graduellement au rouge vif, au cramoisi, au violet pourpré, enfin au bleu violacé, toutes couleurs d'une grande intensité et pureté de nuance. La solution alcoolique, acidulée par l'acide sulfurique, peut être soumise à l'ébullition sans que la couleur soit détruite ; mais si elle est acidulée par l'acide nitrique, elle passe au jaune paille pâle.

« M. Carey-Lea est d'avis que cette belle matière, qu'il propose de nommer *ionnaphtine*, pourrait facilement trouver une application industrielle si l'on parvenait à la produire en plus grande quantité.

« Nous pensons, dit M. E. Kopp, d'après les propriétés assignées par M. Carey-Lea à l'*ionnaphtine*, que celle-ci pourrait bien n'être autre chose que la nitrosonaphtyline, qui, elle aussi, est rouge orangé ou rouge de sang lorsqu'elle est isolée, et passe au violet sous l'influence d'un grand nombre d'acides. »

Oxynaphtylamine *de M. Dusart.*

Nous avons dit (page 307) que ce corps était le résultat de l'action des agents réducteurs énergiques sur l'*acide*

nitroxynaphtalique. C'est une base faible, qui ne peut exister en liberté sans se colorer rapidement. Au contact des alcalis en excès, elle prend une couleur noir verdâtre. Elle se combine avec les acides énergiques, et forme des sels, souvent cristallins, qui se colorent à l'air. Chauffée avec un excès de potasse caustique, elle dégage de l'ammoniaque en se dissolvant, et donne une liqueur colorée en vert intense; les acides en précipitent un acide rouge violacé. Les nitrites alcalins, en contact avec la solution de chlorhydrate d'oxynaphtylamine, déterminent un abondant dégagement d'azote et la séparation de cristaux incolores.

ROUGE ET JAUNE DE NAPHTALAMINE (1).

Procédé de M. W. H. PERKIN, *de Sudburg (Angleterre).*

(Patente anglaise du 4 avril 1863. — Brevet français du 7 avril 1863. — N° 58,102).

M. Perkin obtient les couleurs rouge et jaune en question en traitant 2 équivalents d'un sel de naphtalamine, 1 équivalent d'un nitrite alcalin (le nitrite de soude de préférence), 1 équivalent de potasse, ou mieux de soude. Il produit ainsi une matière colorante *rouge* insoluble dans l'eau, mais donnant avec l'alcool des solutions teignant en orangé.

Dans le même brevet, M. Perkin revendique aussi, pour le même objet, le traitement de l'*acide sulfonaphtalmique* par un nitrite alcalin et de la potasse ou de la soude, ou par l'acide nitreux. Il obtient par cette réaction les mêmes matières colorantes.

PROCÉDÉ PROPRE A CONVERTIR LA NAPHTALINE EN UNE MATIÈRE TINCTORIALE DITE VIOLET-NAPHTALINE.

Procédé de M. RIEU.

(Brevet de 15 ans du 1er août 1861. — N° 50,587).

Le procédé pour obtenir ce violet-naphtaline consiste à faire subir un certain traitement à un produit particu-

(1) Le brevet dit naphtalamine et non naphtylamine.

lier à base de naphtaline, appelé par M. Rieu, *dérivé nitrique*. Ce traitement consiste à mélanger le produit appelé *dérivé nitrique* avec 1/5 de son poids de gomme arabique en poudre; on arrose le mélange avec de l'acide sulfurique et on chauffe jusqu'à 150 degrés. On obtient ainsi une masse noirâtre qui, reprise par l'eau et abandonnée pendant vingt-quatre heures, donne la matière tinctoriale violette, mais impure, qu'on débarrasse alors des impuretés et de l'excès d'acide par des lavages à l'eau et à l'alcool bouillant.

Le dérivé nitrique servant à la préparation de cette matière violette s'obtient en traitant de la naphtaline par de l'acide azotique à 40 degrés bouillant. Le produit est ensuite lavé à l'eau froide, puis repris à plusieurs fois avec de l'alcool porté à l'ébullition ; on continue les lavages jusqu'à ce que l'alcool passe incolore. On filtre alors, et on fait macérer la masse avec de l'acide sulfureux, en maintenant la température à 60 degrés; il ne reste, pour obtenir le dérivé nitrique, qu'à traiter le produit ainsi obtenu par le carbonate sodique (!?).

DEUXIÈME PARTIE.

DÉRIVÉS PAR RÉDUCTION DE LA BINITRONAPHTALINE.

La binitronaphtaline dissoute dans l'alcool saturé d'ammoniaque donne un liquide cramoisi foncé qui, traité par l'hydrogène sulfuré, donne naissance à deux produits basiques : l'*azonaphtylamine* découverte en 1844 par M. Zinin, et la *ninaphtylamine*, observée par Laurent en 1850 et étudiée par MM. Wood et Hofmann en 1859 et 1860.

AZONAPHTYLAMINE.

Syn. : *Seminaphtalidam* (Zinin).
Naphthidine (Berzélius).

Formule. — $C^{20}H^{10}Az^{2}$ (Pelouze et Frémy).
$C^{20}H^{10}N^{2}$ (Gerhardt).
$NH^{3}+C^{10}H^{4}=Nal\,Ak$ (Berzélius).

Composition élémentaire.

	Zinin.
Carbone.	75.981
Hydrogène.	6.312
Azote.	17.707
	100.000
Poids atomique.	988.66

L'azonaphtylamine, découverte en 1844 par M. Zinin (1), se prépare de la manière suivante :

« On mêle de la binitronaphtaline avec de l'alcool anhydre saturé de gaz ammoniacal sec ; une partie se dissout en rouge rose, mais la plus grande partie reste insoluble. On fait ensuite arriver de l'hydrogène sulfuré sec dans la liqueur, tout se dissout alors, et la solution prend une couleur rouge brunâtre qui, par la saturation complète, passe au brun verdâtre. On la chauffe jusqu'à l'ébullition ; il se dépose beaucoup de soufre, ce qui occasionne des soubresauts qu'on prévient comme pour la préparation de la naphtylamine (c'est-à-dire de temps à autre de retirer le dépôt par le filtre et continuer l'opération). Dès qu'il ne se dépose plus de soufre par une ébullition prolongée, on mêle la liqueur limpide avec de l'eau, et on la soumet encore pendant quelques instants à une ébullition rapide, puis on la filtre bouillante, et on l'abandonne au refroidissement ; il se dépose une quantité considérable de longues aiguilles minces d'un rouge de cuivre (2). — Pendant l'ébullition avec l'eau, il se dépose une matière noire semblable à de la poix ; elle est molle

(1) Zinin. — Des produits de la réaction du sulfure d'ammonium sur quelques corps organiques (*Journ. für. prakt. chemic.* 1844. T. 33, p. 29, et t. 57, p 173).

Berzelius, *Traité de chimie*. T. 6, p. 264.

(2) D'après Gerhardt (t. III, p. 467), la coloration rouge de l'azonaphtylamine provient d'une matière étrangère beaucoup plus soluble dans l'alcool que la base elle-même. Cette matière colorante cristallise dans l'eau en aiguilles très-fines et mates, qui, chauffées dans un tube, fondent en un liquide rouge, et distillent ensuite sans faire explosion, mais en se décomposant en partie.

et visqueuse tant qu'elle reste chaude. Elle contient encore de l'azonaphtylamine, il faut la faire bouillir avec une nouvelle quantité d'eau, jusqu'à ce qu'il ne se décompose plus rien par le refroidissement.

On recueille les cristaux ainsi obtenus, on les redissout dans l'eau bouillante, et on filtre la solution dans un flacon qu'on remplit complétement et qu'on bouche bien; l'azonaphtylamine se dépose à l'état de pureté, » ou bien on la fait cristalliser alternativement dans l'alcool et dans l'eau. Elle se dépose de l'alcool en longues aiguilles très-brillantes.

Caractères et propriétés. — L'azonaphtylamine forme des cristaux aciculaires d'un jaune nuancé de rouge de cuivre, et d'un éclat presque métallique. A l'état sec, elle ne s'altère pas à l'air, pas même à 100°. — A 160° elle fond en un liquide jaune-brun, dont une faible partie se sublime au-dessus de la partie fondue. A + 200°, elle entre en ébullition; une partie distille et une autre se décompose en laissant beaucoup de charbon.

Elle est peu soluble dans l'eau froide, mais beaucoup plus dans l'eau bouillante. La solution est rouge brunâtre. Elle est très-soluble dans l'alcool et l'éther, et ces solutions sont plus foncées que celles aqueuses. Elles s'altèrent promptement à l'air en se troublant et en se colorant davantage.

La solution alcoolique se décolore avec tous les acides aqueux et forme des magmas cristallins. L'ammoniaque l'en précipite sans altération.

Délayée dans l'acide sulfurique concentré, l'azonaphtylamine se dissout avec une couleur violette foncée, qui se conserve des mois entiers sans changer d'aspect, mais l'addition de l'eau la transforme immédiatement en une masse blanc rougeâtre et cristalline.

L'azonaphtylamine forme de préférence des sels acides.

Par l'action du chlore sur l'azonaphtylamine ou l'un de ses sels, on obtient le même corps brun que par l'action de l'air ; mais ce corps brun pulvérulent se dissout dans l'alcool en rouge carmin, et se dépose intact par le refroidissement (Berzélius).

PRÉPARATION DE L'AZONAPHTYLAMINE.

Procédé de M. PIERRE-MICHEL ALFRAISE.

(Brevet d'invention du 26 août 1864. — N° 64,238).

M. Alfraise prépare l'*azonaphtylamine* (seminaphtalidam) en faisant, dit-il, chauffer à 100° dans une capsule spacieuse, placée sur un feu doux, le mélange suivant :

Binitronaphtaline..	1 part.
Protochlorure d'étain.	6 à 8
Acide chlorhydrique..	6 à 8

Il obtient ainsi le bichlorostannate d'azonaphtylamine.

Pour extraire l'azonaphtylamine de ce sel, il traite la solution de ce dernier par de l'eau saturée de sel marin ; le précipité de bichlorostannate d'azonaphtylamine, ainsi purifié, est traité par un lait de chaux qui isole l'azonaphtylamine

Cet alcali peut aussi être obtenu par voie sèche en chauffant un mélange de chaux et de bichlorostannate d'azonaphtylamine.

Cette base, traitée à son tour par parties égales d'acide chlorhydrique et de sel d'étain, donne, d'après M. Alfraise, un alcali nouveau qu'il appelle la *naphtyltriamine* qui jouit de la propriété de réduire un grand nombre de « sels nitrés, » entre autres l'acide trinitrophénique, l'acide nitro et binitrobenzoïque.

Le bichlorostannate d'azonaphtylamine, traité à l'ébullition par le chlorate de potasse, se transforme en une poudre noire impalpable, insoluble dans tous les dissolvants dont M. Alfraise revendique l'application à la teinture et à l'impression.

Le procédé de préparation de l'azonaphtylamine que nous venons de décrire, d'après le brevet de M. Alfraise, se rattache entièrement à des modes de préparation de la rosaniline et de la chrysaniline par voie de synthèse. (*Voir Livre sixième, chapitre I et III,* tome I, page 411, et t. II, p. 8.)

NINAPHTYLAMINE.

En traitant la binitronaphtaline (probablement en solution alcoolique et peut-être ammoniacale) par l'hydrogène sulfuré, Laurent (1) avait obtenu un alcali rouge carmin fusant en vase clos sous l'influence de la chaleur, que Gerhardt (2) avait considéré comme étant probablement la nitronaphtylamine.

D'après les recherches de MM. Ch. Wood et Hofmann (3), ce corps rouge est la *ninaphtylamine* que ces chimistes préparent de la manière suivante :

« On fait passer un courant d'hydrogène sulfuré à travers une solution de binitronaphtaline dans de l'alcool ammoniacal bouillant et concentré. Le composé nitré éprouve peu à peu une réduction. L'action dure de 2 à 3 heures, pendant lesquelles la majeure partie de l'alcool distille ; le résidu est acidifié par l'acide sulfurique étendu et le liquide chauffé jusqu'à l'ébullition et filtré bouillant.

« Après filtration, celui-ci laisse déposer par le refroidissement un sulfate brun jaunâtre, qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante. En traitant par l'ammoniaque le sulfate cristallisé et solide, sa couleur vire à un beau rouge carmin ; la base, ainsi mise en liberté, est lavée avec de l'eau froide et purifiée finalement par une cristallisation dans l'eau ou l'alcool étendu.

Ainsi préparée, la ninaphtylamine se présente sous forme de masse légère formée de petits cristaux aciculaires.

Elle se dissout difficilement dans l'eau bouillante, mais très-facilement dans l'alcool et l'éther. Chauffée à 100°, elle éprouve une décomposition partielle. Ses sels sont incolores ou peu colorés.

(1) *Comptes-rendus de l'Académie*. T. 31, p. 538.
(2) Gerhardt, *Traité de chimie organique*. T. 3, p. 467.
(3) *Philosophical Magazine* (4). T. 18, n° 117, p. 68.
Erdmann-Journal. fur. prakt. chem. 1860. T. 80, p. 165.
Répert. de chimie pure. T. I. 1859, p. 515.

La formation de la ninaphtylamine peut être représentée par l'équation :

$$\underbrace{C^{20}H^6Az^2O^8}_{\text{Binitronaphtaline}} + \underbrace{4H^2S^2}_{\text{Hydrogène sulfuré}} = \underbrace{3H^2O^2}_{\text{Eau}} + \underbrace{8S}_{\text{Soufre}} + \underbrace{C^{20}H^8Az^2O^2}_{\text{Ménaphtylamine}}$$

Des essais de teinture faits par M. Perkin avec la ninaphtylamine n'ont pas donné de résultats satisfaisants.

La solution alcoolique un peu étendue est orange, avec une légère teinte brunâtre. Quoique peu soluble dans l'eau, la solution teint la soie avec une couleur semblable à celle qu'on obtient avec le rocou.

Le composé correspondant dans la série de l'aniline n'a pas encore été décrit, mais nul doute qu'il existe. Ce serait la *nianiline* dont la formule serait $C^{11}H^6Az^2O^2$.

AUTRES RÉACTIONS COLORÉES PROVENANT DE LA RÉDUCTION DE LA BINITRONAPHTALINE.

RÉDUCTION PAR LES POLYSULFURES EN PRÉSENCE DES ALCALIS. — PRODUCTION DE VIOLET ET DE GRIS PERLE.

Procédé de M. Troost (1).

(Brevet d'invention du 11 août 1860. — N° 46,294))

Ces matières colorantes sont obtenues en soumettant la binitronaphtaline à l'action des corps réducteurs en présence des alcalis, par exemple à l'action des sulfures, polysulfures, sulfhydrates de sulfures, cyanures, sulfocyanures.

M. Troost désigne particulièrement le sulfhydrate de sulfure de sodium ou le sulfhydrate de sulfure de potas-

(1) *Bulletin de la Société chimique*. 1861, n° 4, p. 74.
Les recherches de M. Troost remontent à Juillet 1860. — Dès le mois de septembre 1860, les couleurs de M. Troost furent l'objet d'essais industriels qui furent mentionnés dans le *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, à l'occasion des prix et médailles proposés pour 1861. — Depuis, ces couleurs ont été abandonnées.

sium, qu'il fait réagir sur la binitronaphtaline obtenue en traitant la naphtaline par deux fois son poids d'acide azotique monohydraté.

Les proportions de ces matières sont, pour 100 parties de binitronaphtaline, de 100 parties de sulfhydrate de sulfure de sodium ou de 150 parties de sulfhydrate de sulfure de potassium.

Le produit résultant de la réaction de ces corps est dissous dans l'alcool bouillant et filtré, à l'effet d'obtenir une dissolution à l'état de pureté. Ce violet de M. Troost teint sans mordant.

Certificat d'addition du 7 *août* 1861.

La teinture violette obtenue par les procédés décrits dans le brevet ci-dessus, peut être dédoublée, le bleu et le rouge constituant la teinture violette peuvent être séparés. On arrive à ce résultat en ajoutant une certaine quantité d'eau à la dissolution violette. On obtient un précipité qui, traité par l'alcool à toute température, mais préférablement à chaud, est dissous en partie. Le rouge de la teinture violette est dissous, et le bleu reste en suspension et se dépose à l'état insoluble.

La masse brute violette peut encore, pour cette même séparation, être traitée par l'aluminate.

Les liquides alcalins dissolvent en général les deux couleurs primitives, bleue et rouge, constituant la teinte violette.

M. Tichborne (1) a fait remarquer que dans la préparation des violets de M. Troost, il faut avoir bien soin d'éviter l'emploi de sulfures et polysulfures alcalins, renfermant un hyposulfite, ce dernier détruisant peu à peu la matière colorante formée.

(1) *Chemic. News.* 1861, nº 97, p. 197.

RÉDUCTION PAR LES PROTOSELS D'ÉTAIN EN PRÉSENCE DES ALCALIS.

Procédé de M. Roussin (1). — 1861.

« Les protosels d'étain, dissous dans les alcalis caustiques, réagissent sur la binitronaphtaline aussi facilement que les sulfures. A froid, la réaction exige quelques heures. Au bain-marie, dès que le mélange atteint la température de +80°, l'opération est terminée. Le liquide est jeté sur un filtre, et le précipité lavé jusqu'à épuisement de toute matière soluble. Il reste une poudre bleu-violet qui se dissout facilement dans l'alcool, l'alcool méthylique, le sulfure de carbone, etc. La solution, d'un violet très-riche, teint parfaitement les étoffes. Cette couleur résiste à l'eau, aux solutions alcalines et aux acides même énergiques. Elle ne paraît pas s'altérer à la lumière.

« Une dissolution concentrée et bouillante de cyanure de potassium réagit énergiquement sur la binitronaphtaline. La liqueur devient d'un rouge brunâtre. Après la réaction, on délaie la masse dans l'eau pour enlever tout l'excédant du liquide alcalin et on lave la poudre jusqu'à ce que l'eau de lavage soit insipide. Cette poudre se dissout dans l'eau bouillante et dans l'alcool qu'elle colore en bleu foncé. Ces liquides peuvent servir à la teinture. Les étoffes teintes de la sorte présentent un certain éclat à la lumière artificielle. Divers autres mélanges réducteurs réagissent sur la binitronaphtaline et produisent des matières colorantes tantôt rouges, tantôt violettes, tantôt bleues. »

D'après M. Tichborne, on peut, dans le procédé de M. Roussin, remplacer les protosels d'étain par les protosels de fer.

D'après ce même chimiste, le bleu obtenu par la réaction ci-dessus, étant associé à la dinitraniline, qui est jaune, produit de brillantes teintures vertes.

(1) *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences.* 1861. T. 52, p. 961.

RÉDUCTION PAR L'HYDROGÈNE NAISSANT.

NAPHTAZARINE OU PSEUDO-ALIZARINE.

Procédé de M. E.-Z. ROUSSIN (1).

De toutes les réactions colorées obtenues avec la binitronaphtaline, la plus remarquable est celle observée par M. Roussin, en réduisant ce corps par le zinc en présence de l'acide sulfurique concentré et porté à une température de 200°; dans ces conditions, on donne naissance à une matière rouge, non azotée, qui, par un certain nombre de caractères, se rapproche assez de l'alizarine de la garance, pour qu'un instant on ait pu croire à leur identité.

Cette analogie a valu à la nouvelle matière colorante le nom d'*alizarine artificielle*, donnée par M. Roussin, puis celui de *pseudo-alizarine*, et enfin de celui de *naphtazarine* donné par M. E. Kopp, pour rappeler en même temps l'origine du corps.

« La formule de l'alizarine est généralement représentée par $C^{20}H^6O^6$; celle de la binitronaphtaline, par $C^{20}H^6(AzO^4)^2$.

« Un agent réducteur assez heureux pour enlever 2 molécules d'oxygène et faire passer l'azote à l'état d'ammoniaque, pourrait donc changer la binitronaphtaline en alizarine. »

Voici comment M. Z. Roussin (2) prescrit d'opérer :

« On fait un mélange de binitronaphtaline et d'acide sulfurique concentré qu'on introduit dans une capsule de porcelaine spacieuse, chauffée au bain de sable.— Par l'élévation de la température, la binitronaphtaline se dissout complétement dans l'acide sulfurique. Lorsque le mélange atteint la température de + 200°, on y projette

(1) M. Roussin a pris un brevet, en date du 16 mai 1861, n° 49,692, pour la préparation de l'alizarine artificielle. (Voir à l'*Appendice*, la note n° 15.)

Il a aussi pris en Angleterre deux patentes, l'une le 1er mai 1861 (n° 1,087), l'autre le 17 mai 1861 (n° 1,266).

(2) *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences.* T. 52, p. 1034 et 1177.

de la grenaille de zinc. Il se fait au bout de quelque temps un dégagement d'acide sulfureux, et après une demi-heure l'opération est terminée. Si l'on fait tomber alors une goutte du mélange acide dans l'eau froide, il se développe une magnifique couleur rouge-violet due à la formation de la pseudo-alizarine. Quelquefois la réaction est d'une énergie considérable si l'on opère sur une grande masse de matière, si la quantité de zinc est considérable et si l'on ne surveille pas la température avec soin. L'acide sulfurique entre alors en une ébullition rapide; des torrents de vapeurs blanches se dégagent avec un bruit et une violence extraordinaires. Lorsque cet accident se produit, la pseudo-alizarine est considérablement diminuée, mais il en reste encore une portion notable dans le résidu.

« Lorsque la réaction est terminée, on étend le liquide de 8 à 10 fois son volume d'eau, et on porte à l'ébullition. La liqueur, après quelques instants, est jetée sur un filtre; elle dépose la pseudo-alizarine sous forme d'une gelée rouge quelquefois adhérente aux vases, quelquefois en suspension dans le liquide. Dans les deux cas, cette gelée, examinée au microscope, se montre comme une réunion de cristaux aiguillés filiformes de la plus grande netteté (1). Les eaux-mères sont fortement colorées en rouge, et contiennent des quantités considérables de pseudo-alizarine en dissolution. Elles peuvent servir directement à teindre après avoir été étendues d'eau et saturées d'une manière convenable. Elles renferment une grande quantité de sulfate d'ammoniaque. Il reste sur le filtre la pseudo-alizarine indissoute qu'il est facile d'enlever par les alcalis caustiques ou carbonatés, et de précipiter de nouveau par les acides.

« Dans la réaction précédente, le zinc peut être remplacé par un nombre considérable de substances, l'étain, le fer, le mercure, le soufre, le charbon, etc., en un mot par tous les corps simples ou composés, organi-

(1) D'après M. Barreswill, la forme cristalline de la pseudo-alizarine de M. Roussin diffère de celle de l'alizarine véritable.

ques ou inorganiques, qui réagissent sur l'acide sulfurique à une haute température et provoquent sa réduction.

« La pseudo-alizarine obtenue par le procédé précédent possède une grande partie des caractères et des réations de l'alizarine ordinaire. Elle est peu soluble dans l'eau et se dissout dans l'alcool et l'éther. Elle se volatilise entre 215° et 240° avec une vapeur jaune, et donne des aiguilles cristallines d'un rouge très-foncé; la teinte de ces cristaux est, du reste, un peu variable. Elle est inattaquable par l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique concentré; elle se dissout dans les alcalis caustiques et carbonatés avec une belle couleur pourpre foncé. Les acides précipitent cette solution en flocons rouge orangé. Comme l'alizarine de la garance, elle fournit des laques colorées de la plus grande beauté. La pseudo-alizarine se fixe sur les étoffes comme l'alizarine naturelle, et donne des nuances d'une grande pureté. »

Des essais de teinture exécutés par MM. Balard, Persoz et Jacquemin ont donné des résultats différents de ceux fournis par l'alizarine de la garance. Les rouges obtenus avec la garance s'avivent sous l'influence des savonnages, tandis que ceux que l'on obtient à l'aide du nouveau produit passent au violet dans les mêmes circonstances. L'analyse élémentaire a fourni à M. Roussin les résultats suivants :

Carbone.	63.26	63.51
Hydrogène.	2.10	2.30
Oxygène.	34.64	34.19
	100.00	100.00

nombres qui conduisent à la formule peu probable $C^{37}H^{8}O^{15}$ qui exige :

Carbone.	63.43
Hydrogène.	2.28
Oxygène.	34.29
	100.00

La formule $C^{18}H^{4}O^{8}$, que M. Kopp propose, pourrait être acceptée provisoirement.

On admet généralement pour l'alizarine naturelle, la formule $C^{20} H^{6} O^{8}$, qui exigerait :

Carbone. 68.96
Hydrogène. 3.45

et pour celle de la purpurine, $C^{18} H^{6} O^{6}$, qui exigerait :

Carbone. 66.67
Hydrogène.. . . . . 3.70

M. Roussin a la conviction que ce nouveau produit est un dérivé très-voisin de l'alizarine ou de la purpurine de la garance, et que de nouvelles recherches permettraient très-probablement de reconstituer le principe colorant de cette racine avec toutes ses propriétés et sa composition. »

M. Roussin a fait ressortir, dans le tableau suivant, les analogies qu'il a pu constater entre la naphtazarine et l'alizarine :

Alizarine de la garance.	*Naphtazarine artificielle.*
Se précipite en gelée de ses solutions.	Se précipite en gelée de ses solutions.
Se sublime entre 215° et 240°.	Se sublime entre 215° et 240°
Peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et une solution d'alun. [Seulement lorsqu'elle est bouillante. (E. Kopp.)]	Peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et une solution d'alun.
Inaltérable par l'acide sulfurique chauffé à 200°, l'acide chlorhydrique; altérable par l'acide nitrique.	Inaltérable par l'acide sulfurique chauffé à 200°, l'acide chlorhydrique; altérable par l'acide nitrique.
Soluble dans les alcalis caustiques ou carbonatés, avec une couleur pourpre.	Soluble dans les alcalis caustiques ou carbonatés, avec une couleur violette.
La solution ammoniacale donne des précipités pourpres avec les sels de baryte et de chaux.	La solution ammoniacale donne des précipités pourpres, avec les sels de baryte et de chaux.

A côté de ce tableau des analogies, nous donnerons les différences qui existent entre les deux matières ci-dessus, et qui permettront de les caractériser et de les distinguer facilement.

Alizarine de la garance.	*Naphtazarine.*
Insoluble dans l'acide sulfurique étendu ; s'en précipite sous forme de flocons jaunes ; les eaux-mères sont très-légèrement jaunâtres.	Assez soluble dans l'acide sulfurique étendu ; s'en précipite sous forme de gelée rouge ; les eaux-mères sont fortement colorées en violet (Jacquemin).
Se dissout dans l'alcool avec une couleur jaune.	Se dissout dans l'alcool, avec une couleur violette.
Teint les mordants d'alumine en rouge.	Teint les mordants d'alumine en violet (Jacquemin).
La solution ammoniacale précipite l'alun et l'acétate de plomb en rouge	La solution ammoniacale précipite l'alun et l'acétate de plomb en violet plus ou moins bleuâtre (Jacquemin).
Teint les mordants de fer faibles en beau violet.	Teint les mordants de fer faibles en gris plus ou moins verdâtre (Jacquemin).
Les teintures résistent au savon bouillant et s'oxydent.	Les teintures se dégradent dans le bain de savon bouillant et finissent même par disparaître.

Observations de M. E. Jacquemin. — Voici, d'après M. Jacquemin (1), d'autres différences qui existent entre l'alizarine et la naphtazarine :

La naphtazarine est soluble dans l'éther en rouge violeté, tandis que l'alizarine donne une solution jaune d'or.

L'acide hypochloreux, en petite quantité, n'altère pas sensiblement la couleur de la dissolution de la naphtazarine. Une plus forte proportion fait virer à l'orangé, puis au jaune, et enfin décolore.

(1) *Comptes-rendus de l'Académie.* T. 52, p. 1180.

En combinant la pseudo-alizarine avec les oxydes de zinc, d'étain, de mercure, M. E. Jacquemin a obtenu des laques d'un violet plus ou moins bleu.

L'acétate de plomb rend opaline la dissolution alcoolique de la pseudo-alizarine, étendue de deux fois son volume d'eau ; l'addition de quelques gouttes de carbonate de soude détermine un violet-bleu.

L'acétate tribasique de plomb, dans une semblable dissolution, donne un louche bleuté qui devient précipité bleu violacé clair sous l'influence du carbonate de soude.

M. E. Jacquemin a, de plus, obtenu une laque brune avec le sesquioxyde ferrique, d'un brun violacé avec le protoxyde de fer, d'un rouge-bleu avec l'oxyde de cuivre.

Les violets et les gris sur coton, obtenus par la teinture avec la pseudo-alizarine sur le coton mordancé à l'alumine et au fer, paraissent avoir une grande solidité, car ils résistent au savonnage et à l'acide acétique concentré.

Observations de M. Tichborne (1). — Ce chimiste a donné, dans le *Chemical News*, quelques indications sur la manière la plus avantageuse de procéder, lorsqu'on veut répéter en grand l'expérience de M. Roussin.

« Il recommande de chauffer l'acide sulfurique seul jusqu'à 200°, et de n'y ajouter la binitronaphtaline, pour éviter d'en perdre une quantité notable par volatilisation, qu'après que l'acide a atteint cette température. Le mélange étant à 200°, on enlève le feu et on projette le corps réducteur, qui doit être dans un grand état de division, par petites portions à la fois, et en remuant continuellement. La réaction a lieu, et généralement le thermomètre reste stationnaire, la chaleur dégagée par la réaction étant suffisante pour compenser celle que le mélange perd par conductibilité ou rayonnement. Sans cette précaution, il est difficile de modérer l'opération, si l'on opère sur une notable quantité de matière.

« M. Tichborne isole la naphtazarine en extrayant le produit par l'eau bouillante, filtrant, saturant exactement par une solution de potasse (ou mieux de soude) ; on re-

(1) *Chemical News*. 1861, n° 97, p. 197.

cueille sur un filtre le précipité produit, qu'on laisse bien égoutter et dont on extrait la matière colorante par de l'esprit de bois bouillant. On en obtient 60 à 70 0/0 du précipité. »

Observations de MM. J. Persoz et Martel. — A l'occasion de la communication de M. Roussin sur la pseudo-alizarine, M. Persoz fils a fait part à l'Académie des Sciences (1) des résultats qu'il a obtenus, deux ans avant M. Roussin, en étudiant avec M. Martel les dérivés de la naphtaline.

« Partant, dit-il, de ce fait constaté par nous, qu'un mélange d'acides nitrique et sulfurique du commerce, en proportions même très-variables, pouvait, étant chauffé avec la naphtaline, donner naissance à des produits colorés, nous avons naturellement été conduits à examiner l'action de l'acide sulfurique sur les différents composés nitrés de la naphtaline ou sur des mélanges d'acide nitrique et de naphtaline.

« Le principe tinctorial ainsi formé jouit, à la manière de la garance, de la propriété de teindre les mordants, et sa couleur peut varier du rouge au bleu, en passant par toute la série des violets. Ayant surtout cherché à produire des violets-bleus, nous avons employé avec avantage la binitronaphtaline que nous avons traitée par l'acide sulfurique concentré.

« Contrairement à l'opinion de M. Roussin, qui paraît considérer la binitronaphtaline comme à peine attaquable par l'acide sulfurique à la température de l'ébullition de cet acide, on obtient, en chauffant à 300° environ, une solution qui, de jaune qu'elle était primitivement, se colore de plus en plus, devient rouge cerise, puis finalement rouge brunâtre, en même temps qu'il commence à se dégager une petite quantité d'acide sulfureux.

« On peut facilement suivre l'opération en prenant de temps en temps une goutte de la liqueur et la projetant dans l'eau; on obtient ainsi un précipité d'abord blanc

(1) Persoz fils, *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences*. T. 52, p. 1178.

laiteux, puis légèrement violacé, et enfin violet foncé, quand la couleur est complétement développée.

« Arrivé à ce moment, on retire la matière du feu, et après l'avoir abandonnée au refroidissement, on la verse dans une quantité d'eau convenable qu'on porte à l'ébullition.

« La liqueur filtrée à chaud est fortement colorée en rouge et ne tarde pas à laisser déposer, à l'état floconneux, une partie de la matière colorante qu'elle tenait en dissolution.

« Cette liqueur vire au rouge violacé par les alcalis, teint facilement la soie en violet ; saturée convenablement par les alcalis d'abord, et finalement par de la craie, elle teint les tissus de coton mordancés en donnant toute la série des tons compris entre le lilas et le noir. Enfin, elle paraît inaltérable, même à la longue, en présence de l'acide sulfurique, tandis qu'elle se modifie au bout de peu de temps au contact de l'air et d'un excès d'ammoniaque ; elle passe alors au brun, en laissant déposer une poudre noire qui se dissout en bleu dans l'alcool et vire au rouge par les acides.

« La masse noire qui provient de la précipitation par l'eau de la solution sulfurique, contient encore une grande quantité de matière colorante qu'on peut isoler par l'appareil digestif de M. Payen, au moyen du sulfure de carbone, véhicule qui la dissout peu, il est vrai, mais qui du moins la dissout seule. Cette couleur de la naphtaline est très-soluble dans l'alcool et l'esprit de bois, moins soluble dans l'eau, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone.

« Dans ses allures chimiques, elle présente bien des analogies avec l'alizarine ; en effet : 1° essayée à la teinture, elle peut colorer les mordants de fer à l'exclusion des mordants d'alumine, ou réciproquement, suivant que le bain est acide ou alcalin, ou même ne pas teindre du tout, si on a ajouté dans le bain un excès de craie.

« 2° Ces mordants une fois teints supportent les avivages au savon donnés avec précaution.

« 3° La matière colorante peut se sublimer facilement sous l'influence d'une température élevée.

« Elle forme des laques avec les différents oxydes métalliques, celles à base d'alumine, d'étain, de plomb, de mercure, sont violettes; celles à base de fer sont d'une couleur olive pouvant atteindre le noir.

« En résumé, avec la binitronaphtaline et l'acide sulfurique seul, sans avoir recours à un agent réducteur, comme l'a fait M. Roussin, on peut former une matière colorante offrant, à la nuance près, de grandes analogies avec l'alizarine ; cependant, les observations que j'ai eu l'occasion de faire durant mon travail me permettent difficilement d'admettre qu'on puisse, même en réalisant des nuances d'un rouge parfait, préparer de cette manière un principe coloré identique avec celui de la garance. »

Observation de M. Carey-Lea (1). — Si la binitronaphtaline en solution dans l'alcool ammoniacal est chauffée avec une solution de sulfite d'ammoniaque, la teinte rouge se change en une couleur rose foncé, beaucoup plus riche et plus brillante que la teinte originale.

CARMINAPHTE DE LAURENT. — Avant de passer aux composés chlorés de la naphtaline, disons un mot de la réaction curieuse mentionnée par Laurent (2).

Une seule fois, en chauffant la naphtaline avec une solution de bichromate de potasse et en y ajoutant de l'acide sulfurique ou chlorhydrique, Laurent obtint une belle matière colorante rouge, qu'il appela *carminaphte* ($C^{18}H^4O^8$?), qui se dissolvait dans les alcalis et que les acides précipitaient sans altération de cette solution.

M. Perkin, quoique variant cette expérience de bien des manières, n'a jamais réussi à obtenir un produit semblable par l'oxydation de la naphtaline.

(1) *Americ. Journ.* Sept. 1861. T. 32, p. 213.
(2) *Revue scientif.* T. 14, p. 560, et Gerhardt. T. 3, p. 417.

DÉRIVÉS SULFONITRONAPHTALIQUES.

DIANTHINE.

Procédé de M. W. L. SCOTT (1).

« On prend 100 parties d'acide sulfurique du poids de 1,750 au moins, qu'on verse dans un vase de terre, de porcelaine ou de platine, on porte à une température d'environ 180° C., puis on ajoute de 2 à 4 parties de binitronaphtaline (ou autre substance homologue), en jetant de temps à autre dans la solution une petite quantité d'acide sulfonaphtalique ou de naphtaline. Cela fait, on désoxyde ou réduit le mélange, en se servant principalement pour cet objet de lames de zinc ou d'un courant d'acide sulfureux ou de gaz oxyde de carbone, jusqu'à ce qu'il se développe, lorsqu'on fait l'essai sur de petites quantités du mélange, une couleur rouge ou rouge-brun intense. Quand le tout est refroidi, on ajoute une quantité suffisante d'eau et d'alcali pour neutraliser l'acide libre, et on fait bouillir le tout sous pression pendant un instant. En refroidissant, la liqueur laisse déposer un peu de matière colorante, et on précipite le reste au moyen de l'alcool, du benzole, des solutions alcoolisées, ou d'une solution d'alun.

« Cette matière colorante, à laquelle on a donné le nom de *dianthine*, peut être employée en teinture et en impression sur soie, laine et coton, en diverses nuances, suivant les mordants.

« Pour produire une couleur rouge se rapprochant plus ou moins de l'écarlate, on soumet la *dianthine* à l'action de l'un des divers agents d'oxydation, par exemple l'acide azotique. Puis, on traite le résidu de cette action par l'ammoniaque ou autre base homologue, ou isomorphe convenable en présence d'un alcool. »

En traitant la naphtaline par l'acide sulfurique concentré à 90 ou 100°, il se forme des acides sulfo et disulfonaphtaliques qu'on peut obtenir cristallisés. Il ne serait

(1) *Le Technologiste*. Avril 1864.

nullement impossible qu'en faisant réagir ces acides sur les nitronaphtalines à une température assez élevée, on réalisât des conditions favorables à la production de matières colorantes artificielles (E. Kopp).

CHAPITRE IV.

DÉRIVÉS CHLORÉS DE LA NAPHTALINE.

ACIDES CHLOROXYNAPHTALIQUE ET PERCHLOROXYNAPHTALIQUE.

ACIDE CHLOROXYNAPHTALIQUE (1).

Syn. : *Acide chloronaphtisique*
Acide chloronaphtalique.

Formule. — $C^{20}H^4Cl\,O^5, H\,O$ (A. hydraté) (Dumas et Péligot).
$C^{10}H^5Cl\,O^3$ (Schutzenberger).
$C^{20}H^5Cl\,O^6$ (Pelouze et Frémy).
$C^{20}H^5Cl\,O^6$ (Gerhardt).

Composition élémentaire.

	ACIDE HYDRATÉ.			ACIDE anhydre.
	Dumas et Péligot (2).		Laurent.	Dumas et Péligot.
Carbone. . . .	57.80	57.79	57.00	60.63
Hydrogène. .	2.41	2.49	2.45	1.98
Chlore.	16.68	16.68	16.68	17.58
Oxygène. . . .	23.11	22.84	23.87	19.81
	100.00	100.00	100.00	100.00

(1) Extrait du beau travail de MM. Paul et Ernest Depouilly sur l'acide chloroxynaphtalique, présenté à la Société industrielle de Mulhouse, le 28 juin 1865, par M. Th. Depouilly.
L'acide chloroxynaphtalique a été découvert en 1840 par Laurent. *Ann. de chim. et de phys.* T. 74, p. 26.
Gerhardt. T. 3, p. 478.

(2) Dumas et Péligot, *Ann. de chim. et de phys.* T. 74, p. 30.

« Dans son grand travail sur les dérivés de la naphtaline, publié depuis 1832 jusqu'en 1845, Aug. Laurent a décrit le résultat complexe qu'il a obtenu par l'action plus ou moins prolongée du chlore sur la naphtaline. Il a obtenu ainsi un mélange de plusieurs corps, entre autres :

Le chlorure de naphtaline.	$C^{20}H^8, Cl^2$
Le bichlorure idem.	$C^{20}H^8, Cl^4$
Le bichlorure de chloronaphtaline.	$C^{20}H^7, Cl, Cl^4$

Ce dernier corps en petite quantité.

« Il a isolé ces divers chlorures, opération longue et délicate, consistant en nombreux lavages, séparations et cristallisations par l'éther ; puis nouveau traitement des chlorures liquides par le chlore pendant trois jours, nouvelles séparations et cristallisations, enfin triage des cristaux au moyen de pinces. Laurent seul pouvait mener à bonne fin une pareille opération. Quand après lui, on reprend ces expériences, il arrive encore souvent que la présence du bichlorure de chloronaphtaline se trouve masquée; que ce corps reste dans les eaux-mères éthérées avec les chlorures huileux.

« En traitant le bichlorure de naphtaline par l'acide nitrique à l'ébullition, Laurent a obtenu un acide nouveau, l'acide phtalique $C^{16}H^6O^8$.

« Le bichlorure de chloronaphtaline, traité par le même agent, lui a donné de l'acide phtalique et un produit de nature butyreuse, dont il a extrait, par l'éther et l'alcool, un corps cristallin, le *chlorure de chloroxynaphtyle* $C^{20}H^4Cl^2O^4$, lequel, par une dissolution alcoolique de potasse, se transforme en *acide chloroxynaphtalique* $C^{20}H^5ClO^6$ suivant l'équation :

$$\underbrace{C^{20}H^4Cl^2O^4}_{\text{Chlorure de chloroxynaphtyle.}} + 2KO = \underbrace{C^{29}H^4ClKO^6}_{\text{Acide chloroxynaphtalique.}} + KCl.$$

Or, en représentant l'alizarine par la formule $C^{10}H^6O^3$, on est tenté de considérer, avec Laurent et Gerhardt, l'acide chloroxynaphtalique comme de l'alizarine mono-

chlorée $C^{20}H^5ClO^6$, d'autant plus que l'acide chloroxynaphtalique offre les caractères d'une matière colorante. Mais, d'une part, il est très probable que la formule de l'alizarine doit être doublée et écrite $C^{20}H^{12}O^6$; d'un autre côté, MM. Lauth et Schutzenberger sont arrivés à remplacer le chlore par de l'hydrogène dans l'acide chloroxynaphtalique, et le nouveau corps n'offrait aucune des réactions de l'alizarine.

D'autre part, comme l'ont fait observer MM. Wolf et Strecker (1), si l'on parvenait à oxyder convenablement le chlorure de naphtaline $C^{20}H^8Cl^4$, le produit fixe renfermerait 1 équivalent de chlore de moins et 1 équivalent d'hydrogène en plus; on obtiendrait ainsi, à la place de $C^{20}H^5ClO^6$, le composé $C^{20}H^6O^6$, c'est-à-dire de l'alizarine. — Des réactions tentées dans ce but n'ont pas amené le résultat désiré.

MM. Wolf et Strecker ont tenté, mais sans succès, de mettre l'acide chloroxynaphtalique humide en contact avec de l'amalgame de potassium; ils ont aussi soumis, sans rien obtenir, une solution alcaline d'un chloroxynaphtalate à l'influence d'un courant électrique. — M. Kopp conseille d'essayer, avec raison, l'action exercée par l'aluminium, soit à la pression ordinaire, soit sous une certaine pression, sur cet acide libre ou sur un sel alcalin. — L'hydrogène naissant qui se produirait pourrait peut-être se substituer au chlore, et la réaction serait favorisée par la grande affinité de l'alizarine pour l'alumine.

Quoi qu'il en soit, l'acide chloroxynaphtalique offre de l'intérêt par lui-même, en dehors de la possibilité de sa conversion en alizarine, surtout depuis que MM. Depouilly frères ont réussi à préparer ce corps industriellement. Jusqu'à eux, ces méthodes étaient trop coûteuses et trop incertaines, et les quantités obtenues trop minimes pour permettre d'en chercher les applications.

« Quelles étaient les difficultés qui empêchaient de mettre dans l'industrie l'acide chloroxynaphtalique? c'étaient :

(1) *Ann. de chim. et de pharm.* T. 75, p. 1.

« 1° La lenteur des procédés de chloruration de la naphtaline et l'incertitude du résultat;

« 2° La séparation coûteuse et difficile du bichlorure de chloronaphtaline et les faibles quantités obtenues;

« 3° Dans l'oxydation de ce bichlorure par l'acide nitrique, on obtenait beaucoup d'acide phtalique et fort peu de chlorure de chloroxynaphtyle.

« 4° L'épuration de ce dernier corps par l'éther, puis par l'alcool, était coûteuse et occasionnait une grande perte de matières; enfin, la potasse alcoolique employée pour sa transformation en acide chloroxynaphtalique, venait encore en augmenter le prix.

« Quand nous avons opéré la transformation de l'acide phtalique en acide benzoïque, une des difficultés était vaincue, l'acide phtalique avait un emploi industriel; et nous avons basé nos procédés de fabrication sur la production simultanée des acides benzoïque et chloroxynaphtalique. »

Fabrication de l'acide chloroxynaphtalique (1). « Nous traitons la naphtaline par les chlorates alcalins et l'acide chlorhydrique, en agissant à froid. Ce moyen de chloruration conduit à des résultats inattendus, sous le rapport de la promptitude du travail et de la certitude du résultat.

« On peut, en effet, en variant les proportions, fixer à volonté plus ou moins de chlore dans la naphtaline, et obtenir ainsi de grandes quantités, soit de bichlorure de naphtaline, soit de bichlorure de chloronaphtaline, avec une très-faible proportion de protochlorure.

« Le produit ainsi obtenu est un mélange des bichlorures de naphtaline et de chloronaphtaline, qu'on peut débarrasser du protochlorure et autres liquides, par la presse et les agents qui les dissolvent.

« Le mélange des deux bichlorures est attaqué à chaud par l'acide azotique. Le bichlorure de naphtaline se trans-

(1) La fabrication de l'acide chloroxynaphtalique a été brevetée par M. Casthelaz, en 1865. — (Brevet n° 67,592, et certificat d'addition du 6 juin 1865.)

forme en acide phtalique. Le bichlorure de chloronaphtaline donne naissance au chlorure de chloroxynaphtyle et toujours à une certaine quantité d'acide phtalique, provenant de l'oxydation plus complète du chlorure de chloroxynaphtyle. Ce corps, en effet, comme l'acide chloronaphtalique qui en dérive, comme l'alizarine et la purpurine, est transformé par les agent oxydants, en acide phtalique.

« Il faut donc modérer l'action de l'acide nitrique comme température, comme quantité, comme concentration, si on veut obtenir une plus grande quantité de chlorure colorable ; au contraire, la pousser énergiquement si on cherche plutôt à faire l'acide phtalique

« L'action terminée, il se dépose une masse complexe, dont on extrait l'acide phtalique par l'eau bouillante; on le fait cristalliser, puis on le transforme en acide benzoïque, comme nous l'avons indiqué.

« Le produit, insoluble dans l'eau, est attaqué par les alcalis caustiques, soit concentrés à froid, soit étendus à chaud.

« Le *chlorure de chloroxynaphtyle* est bientôt transformé et dissous à l'état de chloroxynaphtalate alcalin, on le sépare du résidu, et en neutralisant par un acide minéral, l'*acide chloroxynaphtalique* se dépose à l'état encore impur. Nous épurons cet acide en traitant la solution neutre d'un de ses sels alcalins par des oxydes ou des sels d'alumine, de chaux ou autres, qui se combinent de préférence pour former des sels insolubles avec une matière colorante brune qui souille notre acide colorant. La liqueur filtrée, rendue acide par un acide minéral, laisse déposer l'acide chloroxynaphtalique à l'état d'une poudre cristallisée jaune pâle, on le lave, on le sèche.

« En résumé, nos moyens de fabrication consistent :

« 1° Dans la transformation presque complète et en une seule opération, de la naphtaline en bichlorures de naphtaline et de chloronaphtaline ;

« 2° Dans l'oxydation simultanée de ces deux bichlorures pour obtenir en même temps l'acide phtalique, transfor-

mable en acide benzoïque, et le chlorure de chloroxynaphtyle transformable en acide chloroxynaphtalique.

« 3° Dans la formation et l'épuration de l'acide chloroxynaphtalique, toujours au sein de solutions aqueuses. »

Propriétés. — « L'acide chloroxynaphtalique est jaune, cristallin, volatil, pouvant, comme le chlorure de chloroxynaphtyle au moyen duquel on l'obtient, comme l'alizarine, son type hydrogéné, être sublimé en belles aiguilles jaune clair. Il est peu soluble dans l'eau froide; plus soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine. L'acide sulfurique concentré le dissout rapidement, l'eau le précipite sans altération de la solution. C'est un acide relativement énergique, décomposant les acétates alcalins, par conséquent très-soluble dans ce genre de sels.

« Il se combine avec toutes les bases minérales et organiques, formant des sels colorés de diverses nuances. Les sels à base de métaux alcalins sont solubles ; l'acide acétique ne précipite pas leurs solutions, les acides minéraux les décomposent en laissant déposer l'acide chloroxynaphtalique.

« Les sels de soude, de potasse, d'ammoniaque sont très-solubles dans l'eau, celui de soude plus que les deux autres; ils sont moins solubles dans un excès d'alcali, plus solubles en présence de l'acide acétique, solubles aussi dans l'alcool, mais moins que dans l'eau.

« Ils sont d'un rouge foncé, leurs solutions sont d'un rouge sanguin, presque noires quand elles sont concentrées.

« Le sel de chaux se dépose d'une solution bouillante en belles aiguilles jaune d'or, peu solubles dans l'eau froide.

« Le sel de baryte, moins soluble dans l'eau bouillante que celui de chaux, est à peine soluble dans l'eau froide; il est d'un bel orangé.

« Le sel d'alumine est rouge garance foncé, il se forme difficilement à froid, mais se précipite immédiatement en chauffant un mélange d'un chloroxynaphtalate alcalin et

d'un sel d'alumine, ou d'acide chloroxynaphtalique et d'acétate d'alumine.

« Le sel de fer, obtenu par double décomposition d'un sel ferreux et d'un chloroxynaphtalate alcalin, est un précipité globuleux d'un beau noir velouté, mais brun quand on le broie. Le sel de cuivre est rouge vif. Le sel de plomb, capucine. Les sels de cobalt et de nickel, grenat. Les sels de zinc et de cadmium, rouge-brun. Le sel d'argent est gélatineux et rouge de sang.

« Le sel d'aniline est d'un beau rouge vif, un peu soluble dans l'eau. Le sel de rosaniline est vert, soluble dans l'eau en une belle nuance cerise.

« L'acide chloroxynaphtalique semble se combiner aussi avec les bases des violets et des bleus d'aniline.

« Les précipités que l'acide chloroxynaphtalique forme avec les bases métalliques sont applicables déjà à la peinture; les sels à base organique peuvent être appliqués ou formés sur coton, et trouveront leur emploi dans l'impression et la teinture.

« L'acide chloroxynaphtalique teint sans mordant la laine en rouge intense; avec le sulfate d'indigo sur laine, il fournit un très-beau noir (1); mélangé avec d'autres matières colorantes, il donne des nuances variées dont quelques-unes sont fort belles, et rendra de grands services dans l'impression et la teinture des matières animales. »

D'après MM. Wolf et Strecker (2), l'acide chloroxynaphtalique, à cause de son caractère acide bien prononcé, ne teint pas le coton mordancé en alumine, qu'il soit huilé ou non huilé.

Les essais tentés à Mulhouse, pour l'appliquer sur coton, n'ont pas donné de résultats satisfaisants.

D'après M. Perkin (3), le chloroxynaphtalate d'ammoniaque teint la soie en jaune d'or brillant et très-stable à la lumière.

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris*. 2e série. T. 4, p. 10.
(2) *Loc. cit.*
(3) M. Perkin, *Leçons faites à la Société chimique de Londres*. T. 16. Mai 1861, et *Chemic. News*. 8 juin 1861, p. 352.

Un papier imprégné d'acide chloroxynaphtalique est un excellent réactif pour les alcalis qui le font virer du jaune au rouge cramoisi.

MATIÈRE COLORANTE JAUNE PRÉPARÉE AVEC L'ACIDE CHLOROXYNAPHTALIQUE.

Procédé de MM. MARTIUS et GRIESS.

Ces chimistes trouvent que la conjecture de la production de l'alizarine artificielle par l'acide chloroxynaphtalique n'est pas fondée, mais ils ont pu préparer avec la naphtaline un corps ayant la même composition que l'alizarine, mais qui est seulement isomère et non pas identique avec cette matière colorante. Ils obtiennent ce nouveau composé avec l'alcool binitronaphtyle au moyen d'une réduction par l'étain et l'acide chlorhydrique, décomposent la combinaison stannique soluble dans l'eau qui en résulte par l'hydrogène sulfuré, et saturent la solution chlorhydrique débarrassée du sulfure d'étain, par une lessive de potasse, au contact de l'air, d'où il se sépare une substance basique cristalline et jaune ($C^{10}H^8 Az^2O$). — Traitée par l'alcool ou l'eau, cette dernière se dédouble d'après la formule $C^{10}H^8Az^2O + H^2O = C^{10}H^7 AzO^2 + AzH^3$; le nouveau corps $C^{10}H^7AzO^2$ cristallise en beaux cristaux rouge-jaune; il est indifférent et fournit avec l'acide chlorhydrique bouillant, et d'après la formule $C^{10}H^7AzO^2 + H^2O = C^{10}H^6O^3 + AzH^3$, la substance de même composition que l'alizarine.

Cette substance cristallise en belles aiguilles ou lamelles très-peu solubles dans l'eau, et qui se dissolvent plus facilement dans l'alcool et très-aisément dans l'éther.

Elle est soluble dans l'ammoniaque qu'elle colore en rouge-jaune, et le chlorure de baryum ne produit pas de précipité dans la solution. Le coton mordancé aux couleurs d'alumine n'est pas teint par ce nouveau composé, mais la laine et la soie le sont en jaune. Avec les bases, il forme, de même que l'acide chloroxynaphtalique, une série de beaux sels presque tous bien cristallisés.

BLEU DÉRIVÉ PAR RÉDUCTION DE L'ACIDE CHLOROXYNAPHTALIQUE.

Procédé de M. Horace KŒCHLIN (1).

« Je fais bouillir, dit M. H. Kœchlin, une dissolution alcaline de chloroxynaphtalate de soude avec du zinc en poudre impalpable. Au bout de 15 à 20 minutes d'ébullition, la réaction commence et une couleur jaune pâle en est le résultat. Je décante et j'ajoute de l'ammoniaque à ce liquide qui, en quelques heures, vire à un beau vert. Je neutralise alors avec un acide qui détermine un précipité de flocons bruns que je lave sur filtre. J'obtiens ainsi un corps qui, à l'état sec, est vert et doué de reflets métalliques. On peut aussi préparer ce produit en réduisant par le zinc le chloroxynaphtalate d'ammoniaque ou l'acide chloroxynaphtalique, et ajoutant de l'ammoniaque quand la réaction est terminée.

« Ce composé est insoluble dans l'eau, soluble en rouge dans l'aniline bouillante, en vert dans l'acide sulfurique concentré, dont l'eau le sépare avec une teinte violette.

« Soluble en violet dans l'alcool, cette solution étendue d'eau prend une belle couleur bleue que les acides font virer au rouge. La solution alcoolique ammoniacale est transparente, bleue ; mais, par réflexion, d'un rouge qui ferait croire à du carmin en suspension.

« Ce produit se fixe en violet sur laine, et peut se fixer sur coton au moyen de l'albumine. La solution alcoolique étendue teint en bleu la soie, la laine et le coton mordancé en albumine. Le bain de teinture additionné d'acide teint ces tissus en rose. Cette matière colorante est à la manière de celle de tournesol, bleue ou rouge, selon qu'elle est alcaline ou acide. »

(1) Communiqué à la *Société industrielle de Mulhouse*, le 27 septembre 1865.
Bulletin de ladite Société, de novembre 1865.

ACIDE PERCHLOROXYNAPHTALIQUE.

Syn. : *Acide chloroxynaphtalésique.*

Formule.— $C^{20}HCl^{5}O^{6}$ (Pelouze et Frémy,—Laurent).
C^{20}~~H~~~~Cl^{5}~~O^{6} (Gerhardt).

Composition élémentaire (1).

	Calculé.		Trouvé.
Carbone	1500.0	34.6	35.0
Hydrogène. . .	12.5	0.3	0.5
Chlore.	2213.0	51.2	50.5
Oxygène	600.0	13.9	14.0
	4325.5	100.0	100.0

Cet acide, découvert en 1843, par Laurent (1), s'obtient en attaquant d'abord par l'acide nitrique bouillant, la naphtaline sexchlorée ($C^{20}Cl^{6}O^{4}$) préparée en faisant longtemps passer du chlore, à une haute température, sur la naphtaline trichlorée A.

L'attaque de la naphtaline sexchlorée par l'acide nitrique est excessivement lente; il a fallu à Laurent 3 à 4 jours d'ébullition pour en décomposer une dizaine de grammes. On finit par obtenir une substance résineuse jaune qu'on traite par l'éther pour la purifier d'un peu de matière huileuse; puis on la fait bouillir avec de l'huile de pétrole. Par le refroidissement, il se dépose de belles paillettes jaune d'or très-éclatantes.

Ces cristaux constituent le *chlorure de perchloroxynaphtyle* ou *oxyde de chloroxénaphtalise.*

Pour obtenir l'acide perchloroxynaphtalique, on traite par la potasse les paillettes jaunes ci-dessus qui se transforment immédiatement en une belle matière cramoisie. Si l'on verse un acide sur celle-ci, il s'en sépare une substance jaune qui est l'*acide perchloroxynaphtalique.* On le purifie par une nouvelle dissolution alcaline et une seconde précipitation, enfin on le fait cristalliser dans l'alcool ou

(1) 1843, *Revue scientif.* Tome 13, p. 596

l'éther. Mis en contact avec la potasse et l'ammoniaque, cet acide produit des *sels* rouges ou cramoisis insolubles dans l'eau froide, un peu solubles dans l'eau chaude.

L'acide perchloroxynaphtalique peut être considéré comme de l'alizarine pentachlorée. Malheureusement, malgré le bas prix de la naphtaline, la préparation de l'acide perchloroxynaphtalique et même de l'acide chloroxynaphtalique est, comme nous venons de le voir, non-seulement difficile, mais encore très-coûteuse.

FABRICATION DE MATIÈRES COLORANTES DÉRIVÉES DE LA NAPHTALINE.

Procédé de M. Jean-Auguste AUBER, *Ingénieur-chimiste.*

(Brevet du 25 novembre 1864. — N° 65,235).

M. Auber attaque la naphtaline :

1° Soit par un acide métallique : acide chromique, etc.;

2° Soit par l'acide azotique, l'acide arsénique, etc.;

3° Soit par un oxacide haloïde ;

4° Soit par un mélange d'un sel des acides ci-dessus, avec un acide énergique;

5° Soit par le chlore, le brome ou l'iode en présence d'une base ;

6° Soit par un suroxyde métallique en présence d'une base.

Il lave ensuite la naphtaline oxydée par un des moyens ci-dessus, — jusqu'à départ de l'excès de l'oxydant employé, — puis soumet le produit lavé à un lessivage méthodique dans 10 à 15 fois son poids de lessive marquant 3 à 5°.

Le produit ainsi lessivé, lavé jusqu'à disparition de toute alcalinité et de tous sels alcalins, est de nouveau soumis à l'action de l'un des oxydants ci-dessus.

Les liqueurs alcalines sont précipitées par un acide — et le précipité est lavé complétement.

La couleur du précipité, qui varie du jaune orangé au rouge, et du rouge au violet foncé, dépend de l'oxydant employé dans la première opération.

ANNEXE AUX LIVRES VI, VIII ET IX.

MATIÈRES COLORANTES EXTRAITES D'AUTRES PRODUITS QUE LE GOUDRON DE GAZ.

DÉRIVÉS DU GOUDRON DE MARC DE POMMES.

Etudes de M. G. Tissandier (1).

Le marc de pommes, à cause de son acidité, est un mauvais engrais pour la terre et une mauvaise nourriture pour les animaux.

Distillé en vases clos, le marc de pommes dégage les produits suivants :

Un gaz abondant, très-riche en hydrogène bicarboné, mêlé de petites quantités d'acétylène, de benzine et de traces d'oxyde de carbone. Il devient très-éclairant après l'avoir épuré à la chaux et fait barboter dans un bain de pétrole. — La ville de Nogent-le-Rotrou et un grand nombre d'usines sont éclairées avec ce gaz.

L'eau de chaux du lavage se charge d'acétate de chaux goudronneux qui pourrait être utilisé pour l'extraction de l'acide pyroligneux.

Le goudron a l'odeur de la fumée de bois, il est brun, visqueux, se liquéfie par la chaleur. Distillé, il donne :

31 pour 100 d'huile brute marquant 15° Cartier contenant les corps suivants :

Eau..	30
Benzine.	15
Acide phénique.	8
Créosote.	3
Carbures divers.	5

(1) *Bulletin de la Société de chimie.*

38 pour 100 de brai contenant les corps suivants :

Huile paraffinée.	4.5
Paraffine.	11.
Charbon léger.	21.

Le goudron de marc de pommes traité par l'acide azotique donne, après une vive effervescence, de l'acide oxalique et une matière colorante jaune qui est un acide picrique jouissant au plus haut degré de toutes les propriétés colorantes de cet acide.

LA CARBOCARMINE.

Par M. H. WOHL, *de Cologne.*

En soumettant à une distillation sèche une houille bitumineuse et collante de Zwickau (Tiefbau), dans le royaume de Saxe, M. Wohl en a extrait :

Coke.	64.166
Eau.	13.542
Goudron.	15.416
Gaz et perte.	6.876
	100.000

Le poids spécifique du goudron à 14° C. est égal à 0.98. Ce goudron est brun-noir foncé assez fluide, ne durcit pas par un abaissement de température, et possède une odeur fortement empyreumatique.

Soumis après l'avoir débarrassé de l'eau qu'il contient à une distillation fractionnée, il a fourni sur 100 parties.

Huile légère.	7.353
Huile chargée de paraffine. . . .	47.059
Eau.	12.500
Résidu charbonneux.	25.000
Perte à l'état gazeux.	8.088
	100.000

On a extrait des diverses huiles après des traitements par les alcalis et les acides :

1° De l'huile légère, photogène pure du poids spécifique 0,825. . . . . 6.974
Perte à la purification. 0.379
7.353

2° De l'huile chargée de paraffine :

Huile de graissage pour machines.	39.164
Paraffine.	1.333
Perte.	6.562
	47.059

L'huile légère renferme du benzole, du toluole et du cumole environ 2,849 pour 100; elle est incolore et d'une odeur très-faible qui n'est pas désagréable. C'est un excellent liquide pour l'éclairage, dont la consommation est très-modérée relativement à son pouvoir éclairant.

La paraffine a un point très-élevé de fusion, et mélangée à la stéarine, elle fournit de belles bougies.

Les liquides alcalins employés à la purification, contiennent de la créosote et de l'acide carbonique en abondance; ceux acides sont chargés d'aniline, de picoline et de lutidine.

Les eaux goudronneuses provenant de la distillation sèche, ont donné 2 p. 0/0 de sel ammoniac ou 0,312 p. 0/0 de la houille. Ces eaux ammoniacales possèdent une propriété très-remarquable, qui consiste en ce que, lorsqu'on les a débarrassées du sel ammoniac, elles peuvent teindre la soie, ainsi que la laine sans mordançage préalable, en rouge ou en violet, en brun et en noir magnifiques.

La matière colorante qui se développe par la simple évaporation de ces eaux auxquelles on a ajouté un excès d'acide chlorhydrique, est facile à préparer à l'état sec. M. Wohl lui donne provisoirement le nom de *carbocarmine*, et il n'en a pas encore étudié la composition ou les autres propriétés.

Le coke laisse très-peu de cendres, et forme un excel-

lent combustible. Il est boursoufflé, léger, mais sans être entraîné par le vent du soufflet et pour ainsi dire exempt de soufre.

BLEU PRÉPARÉ AVEC LE PITTACALL EXTRAIT DU GOUDRON DE BOIS.

Procédé de M. Reichenbach (1), *de Blansko.*

« Le *pittacall* a été découvert par M. Reichenbach, de Blansko, qui l'a extrait du goudron de bois. Ce corps se présente dans l'aspect d'une belle matière colorante bleue particulière, mais qui a reçu jusqu'à présent peu d'applications en teinture.

« Pour obtenir cette matière colorante, on sépare l'acide pyroligneux qui s'est formé avec le goudron dans la distillation du bois, on dissout la matière oléagineuse dans l'alcool, et on décompose la solution par l'eau de baryte, il se forme aussitôt un précipité brun foncé qui, après la dessiccation, présente une masse bleue ressemblant beaucoup à l'indigo, et qui, comme celui-ci, prend, quand on le frotte, un aspect cuivré.

« Le *pittacall* a une telle ressemblance avec l'indigo, qu'on peut aisément le confondre avec celui-ci, mais il s'en distingue surtout par la manière dont il se comporte avec les réactifs. Il est sans odeur et sans saveur, insoluble dans l'eau, où il reste simplement suspendu, mais on peut toutefois le recueillir sur un filtre fin. Il est soluble dans les acides, et forme aussi des solutions colorées. Avec l'acide acétique, il fournit une solution rouge rosé intense, d'où on peut le précipiter de nouveau avec une couleur bleue par les alcalis. Ce changement de couleur s'opère par les petites quantités d'acide ou d'alcali, et, en conséquence, M. Reichenbach l'a proposé comme un réactif bien plus sensible encore que le papier tournesol.

(1) Notice extraite des *Nouveautés dans les arts de la teinture et de l'impression*, — ouvrage publié en 1858, par M. W. H. de Kurrer.

« La couleur du pittacall ne s'altère nullement par son exposition à l'air ou à la lumière, propriété qui le recommande hautement dans la teinture. Avec le sous-acétate de plomb, le sel d'étain, l'acétate d'alumine et le sulfate de cuivre ammoniacal, il donne des couleurs violettes. Le pittacall, si on en excepte M. Reichenbach, est un corps qui n'a encore été préparé ou examiné par aucun autre chimiste. Sa préparation, d'ailleurs, est incertaine, et les indications sur la quantité du produit très-contradictoires, au point qu'il me paraît plus que douteux que ce corps existe, car, quoique ses propriétés et son mode de préparation ne soient encore connus que d'une manière fort imparfaite, il est certain qu'il aurait pu être employé comme point de départ pour des expériences curieuses de teintures. » (Berzelius.)

BLEU DE CHINOLINE OU CYANINE.

Procédé de M. G. WILLIAMS (1).

« La *cinchonine*, dit M. G. Williams, distillée avec un excès de soude caustique, produit 65 0/0 de son poids de *chinoline* brute, renfermant, en outre, de la lépidine, de la cryptidine et au moins deux autres bases encore inconnues, homologues de la chinoline, outre du pyrrol et un certain nombre d'alcaloïdes appartenant à la série de la pyrridine.

« L'eau qui accompagne ces bases huileuses est chargée d'ammoniaque et de bases analogues solubles dans ce véhicule. On rectifie, et tout ce qui passe au-dessus de 190° C. peut être utilisé.

« A 1 partie de chinoline rectifiée, on ajoute 1 partie 1/2 d'iodure d'amyle, et on fait bouillir pendant dix minutes.

« Le mélange bouillant de chinoline et d'iodure d'amyle qui, d'abord était jaune-paille, se colore en brun-

(1) *Chemic. News.* Vol. II, n° 46, octobre, p. 219.
E. Kopp, *Exam. des mat. color.* 1re partie, p. 48.

rouge foncé, et se solidifie par le refroidissement en une masse cristalline.

« Le produit cristallisé est traité à l'ébullition par six fois son poids d'eau, et la solution est filtrée à travers du papier. Cette dernière est placée dans une capsule en porcelaine ou en fonte émaillée et soumise à une faible ébullition, en même temps qu'on y ajoute peu à peu de l'ammoniaque liquide de 0,880 de densité, étendue de son volume d'eau. Il est avantageux de faire bouillir doucement pendant environ une heure, l'évaporation du liquide étant compensée par l'addition successive de l'ammoniaque.

« On laisse refroidir, et la matière colorante se trouve précipitée presque en totalité. On décante la liqueur incolore et on recueille sur un filtre une masse d'apparence résineuse, qui se dissout avec facilité dans l'alcool, formant ainsi une solution d'un pourpre-bleu très-riche, et qui peut être directement employée.

« On modifie ce procédé lorsqu'on veut obtenir une nuance bleue plus pure. A cet effet, au lieu d'ajouter de l'ammoniaque à la liqueur aqueuse bouillante (qui renferme l'iodure d'amyle-chinoline), on y ajoute graduellement une solution aqueuse de potasse caustique renfermant 1/5 de son poids de potasse hydratée fondue. Le liquide alcalin est ajouté peu à peu, toujours en entretenant l'ébullition, jusqu'à ce que la potasse employée corresponde en équivalents aux trois quarts de l'iode contenu dans l'iodure d'amyle.

« On fait encore bouillir pendant quinze minutes et on filtre pour séparer une matière résineuse; la solution présente une couleur bleue très-riche, ayant à peine une légère teinte rouge.

« Si on ajoute un quart de solution potassique caustique en plus, il se précipite à l'aide d'une légère ébullition une masse noire renfermant toute la matière colorante rouge qui pouvait encore rester mélangée à la matière colorante bleue.

« Cette masse recueillie et dissoute dans l'alcool, fournit une solution d'une couleur pourpre très-nourrie, mais

virant fortement sur le rouge. En filtrant cette solution alcoolique, il reste sur le filtre un magma d'une teinte foncée, soluble dans la benzine, et qui présente quelquefois une magnifique couleur verte émeraude. Cette matière colorante verte ne se produit pas toujours, mais M. Williams n'a jamais vu manquer la préparation de la matière colorante pourpre ou bleue.

« Quant au rendement, 1 partie de chinoline et 1 partie 1/2 d'iodure d'amyle fournissent 23 parties de matière colorante bleue liquide, renfermant 4 0/0 de substance bleue sèche.

« Un volume de rouge d'aniline et deux volumes de bleu de chinoline fournissent des nuances violettes tirant sur le bleu extrêmement belles.

« La soie et la laine, teintes en cette nouvelle matière colorante, résistent assez bien au savonnage.

« Ce qui renchérit surtout cette préparation, c'est l'emploi de l'iode; mais M. Williams espère qu'on trouvera moyen de substituer à l'iodure d'amyle l'emploi du chlorure ou du sulfate. L'iode n'est d'ailleurs nullement perdu : il reste combiné soit à l'ammoniaque, soit à la potasse; et peut en être retiré par des procédés bien connus, par exemple, en précipitant les solutions d'iodure d'ammonium ou de potassium par du sulfate de cuivre mélangé de sulfate de fer, et dégageant ensuite l'iode de l'iodure cuivreux ainsi obtenu, ou bien en ajoutant à la solution ammoniacale un petit excès de chaux chassant l'ammoniaque par l'ébullition, et précipitant l'iode des iodures potassiques ou calciques par un courant de chlore, etc.

« Le procédé de M. Williams rentre dans le procédé général du même auteur, que nous avons déjà décrit en parlant de la préparation des rouges et violets d'aniline au moyen des composés amyliques. »

Ce procédé promet un emploi avantageux aux grandes quantités de cinchonine (alcaloïde sans propriétés fébrifuges) qui s'accumulent dans les fabriques de sulfate de quinine.

Tant que le prix de la cinchonine ne dépassera pas 20

à 25 fr. le kilog., son emploi pour la fabrication d'une matière colorante violette ou bleue pourra être industriel.

COMPOSITION DU BLEU DE CHINOLINE.

Par M. Hofmann.

La matière colorante bleue dérivée de la chinoline, matière colorante qui a été aussi nommée *cyanine*, a été livrée au commerce (1) sous forme de magnifiques cristaux prismatiques à faces brillantes, d'un éclat vert métallique à reflet doré. Ces cristaux sont peu solubles dans l'eau et l'éther, assez solubles dans l'alcool. Les acides détruisent la couleur, les alcalis y forment un précipité bleu foncé.

D'après M. Hofmann, qui les a examinés, ces cristaux sont formés par un iodure de formule $C^{30}H^{33}Az^{2}I$.

L'iode peut être précipité de la solution alcoolique par l'oxyde d'argent, et il peut céder sa place au brome et au chlore lorsqu'on traite la solution par le bromure et le chlorure d'argent.

Cet iodure renferme une proportion très-faible d'un composé de formule $C^{28}H^{35}Az^{2}I$ qui n'en est séparé que par trois ou quatre cristallisations.

Le premier iodure dérive de la lépidine $C^{10}H^{9}Az$, le second est dû à la présence d'une petite quantité de quinoléine $C^{9}A^{7}Az$, dans les alcalis employés.

La génération du nouvel iodure suit deux phases :

1° Il se forme d'abord un iodure d'amyllépidylammonium $C^{10}H^{9}Az + C^{5}H^{11}I = C^{15}H^{20}AzI$.

2° Sous l'influence de la potasse, ce corps se condense (2 molécules en 1 seule) $2\,C^{15}H^{20}AzI + KHO = C^{30}H^{39}Hz^{2}I + IK + H^{2}O$.

(1) On a pu admirer à l'Exposition universelle (classe 44), dans la belle et savante vitrine de la maison Menier, une coupe remplie de magnifiques cristaux de *cyanine*.

La maison Geigy, de Bâle (Suisse), avait aussi dans sa vitrine (classe 44) une coupe de cyanine qui, nous devons le dire, était aussi belle que celle de M. Menier.

Les cristaux verts se combinent à l'acide iodhydrique, et donnent un sel diacide de formule $C^{30}H^{39}Az^2I, IK + H^2O$, cristallisant en aiguilles jaunes très-belles. L'iodure vert se dissout dans les acides chlorhydrique et bromhydrique avec production de solutions incolores, qui déposent des sels cristallisés renfermant, outre l'iode, du chlore et du brome.

Sous l'influence de la chaleur, l'iodure d'amyllépidyl-ammonium se décompose en lépidine, iodure d'amyle et amylène. $C^{30}H^{39}Az^2I = 2C^{10}H^9Az + C^5H^{11}I + C^5H^{10}$.

La base s'obtient par l'action de l'oxyde d'argent sur une solution alcoolique de l'iodure vert; elle est bleu foncé, soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther (Schutzenberger. — *Traité des matières colorantes*).

Malgré la beauté des teintes de la cyanine, cette couleur est restée sans usage, et les quantités considérables de cinchonine qui s'accumulent dans les fabriques de quinine, ont perdu ainsi un débouché qui promettait de les consommer rapidement (Schutzenberger).

MATIÈRE COLORANTE ROUGE DÉRIVÉE DE L'ACIDE NITRO-CINNAMIQUE.

Par M. Jules Persoz (1).

M. Persoz, professeur au Conservatoire des Arts et Métiers, avait remarqué, à l'occasion d'un travail sur l'essence de cumin, que l'acide nitrocuminique prenait, par son exposition au soleil, une belle coloration rouge. M. J. Persoz a constaté que ce phénomène résultait de l'action simultanée de la lumière et de la chaleur.

En effet, si on expose de l'acide nitrocuminique aux rayons d'un soleil d'hiver, cet acide reste sensiblement blanc et n'éprouve, en apparence, aucune modification; mais si on le chauffe après l'insolation, il se colore aussitôt en rouge. Cette métamorphose se réalise d'une manière très-curieuse sur un tissu.

(1) *Répertoire de chimie appliquée.* 1860, p. 195.

A cet effet, on dissout l'acide nitrocuminique dans l'ammoniaque, on épaissit à la gommeline, et on imprime à la planche sur un tissu de coton. En passant ensuite en acide nitrique faible, le nitrocuminate d'ammoniaque est décomposé, et l'acide nitrocuminique se trouve fixé sur le tissu, où il produit un dessin blanc mat. L'échantillon, bien lavé, étant exposé à un soleil peu ardent pendant une heure, le dessin imprimé prend une couleur jaune orange faible. Après l'insolation, on passe l'étoffe sur un cylindre chaud. Aussitôt, le dessin devient d'un rouge écarlate, qui, par un traitement convenable, peut être transformé en un rose pur et vif.

Cette réaction, extrêmement remarquable, si elle ne peut être utilisée pour l'impression ou la teinture, à cause du prix trop élevé de l'acide nitrocuminique, pourra probablement trouver une application très-utile et très-intéressante en photographie. (E. Kopp.)

LIVRE DIXIÈME.

Applications des couleurs dérivées des goudrons de houille.

CHAPITRE I.

TEINTURE ET IMPRESSION.

Les couleurs dérivées du goudron de houille dont l'usage a été consacré par la pratique, sont :

1° Le violet d'aniline (sels de mauvéine).
2° Le rouge d'aniline (sels de rosaniline).
3° Les bleus de rosaniline (bleu d'impression, bleu lumière, bleu soluble).
4° Les violets de rosaniline (rosaniline phénylée).
5° Le violet Hofmann.
6° Le dahlia impérial.
7° Le vert d'aniline.
8° L'éméraldine.
9° Le noir d'aniline.
10° L'azuline (bleu d'acide phénique).
11° Le brun d'acide phénique (phénicienne).
12° La coralline rouge et jaune.
13° L'acide picrique.
14° Le rouge d'acide picrique (acide isopurpurique — grenat).

Les autres préparations, dont l'apparition dans l'industrie a été signalée d'une manière plus ou moins éphémère, gravitent autour de ces types.

Les couleurs qui se forment directement sur la fibre, comme l'éméraldine et le noir d'aniline, ayant été décrites à leur chapitre respectif, nous ne parlerons ici que des matières colorantes que le fabricant trouve toutes

préparées, soit à l'état de pureté, soit à l'état brut, c'est-à-dire nécessitant une purification préalable.

Toutes les couleurs énoncées ci-dessus se vendent actuellement dans le commerce, à l'état de pureté sensiblement parfaite, c'est-à-dire à l'état cristallisé. Le chimiste des teintureries et des fabriques d'impressions n'a donc plus à se préoccuper, comme au début, des moyens propres à obtenir des bains ou des solutions exempts, autant que possible, de matières goudronneuses et d'autres impuretés. Il suffit, maintenant, de dissoudre le produit dans un véhicule convenable et de le mettre en présence de la fibre, dans des conditions telles qu'il puisse non-seulement y adhérer, mais la teindre.

Pour la soie et la laine, ces conditions sont extrêmement simples, grâce à l'affinité remarquable et puissante que les matières animales azotées de la série protéique, possèdent pour toutes les matières colorantes azotées dérivées du goudron de houille.

Cette même affinité a lieu nécessairement pour l'albumine, la caséine, le gluten, etc., appliqués sur les fibres végétales.

La teinture a lieu, dans ce cas, sans le concours d'aucun mordant, soit à la température ordinaire, comme pour la soie, par exemple; soit à 50 ou 60°, ou même à l'ébullition pour d'autres fibres animales ou animalisées.

La tendance de combinaison de la couleur à la fibre animale est, dans certains cas, si puissante, que l'opérateur (teinturier ou imprimeur) doit plutôt combattre une précipitation trop prompte que favoriser cette précipitation.

Pour les fibres végétales, les choses se passent tout autrement. Aucune affinité, aucune tendance de combinaison n'existant entre la matière colorante et la cellulose des fibres végétales, il y a nécessité absolue à faire intervenir des mordants soit organiques, soit minéraux.

Quoique nous venions de dire que le chimiste n'a plus à s'occuper des moyens propres à obtenir des dissolutions colorantes pures, grâce aux produits cristallisés ou

immédiatement propres à l'emploi, que lui livre le commerce, nous n'en donnerons pas moins les recettes proposées pour employer les premières couleurs d'aniline livrées aux teinturiers ou aux imprimeurs.

D'autres matières colorantes artificielles prendront certainement naissance, et avant d'arriver à la perfection de certaines couleurs d'aniline actuelles, elles auront peut-être besoin des mêmes formules d'application que l'homme pratique sera bien aise de retrouver. Telle est la raison qui nous fait insérer, dans ce Manuel, des formules que nos plus grands praticiens ont abandonnées aujourd'hui avec raison, mais qu'ils ont dû employer dès le principe.

Pour la commodité des recherches, nous diviserons ce chapitre en traitant :

1° Des mordants organiques et minéraux, et des épaississants proposés pour remplacer l'albumine des œufs.

2° En donnant les recettes anciennes et actuelles pour teindre et imprimer la soie et la laine en couleurs d'aniline.

3° En donnant les recettes et les procédés brevetés ou non pour teindre ou imprimer les fibres végétales, le coton principalement, en ces mêmes couleurs.

4° Enfin, les procédés mixtes proposés pour appliquer les couleurs dites d'aniline aux fibres animales et végétales.

1° Mordants et épaississants organiques et minéraux pour la teinture et l'impression du coton en couleurs d'aniline.

Les matières employées comme mordants organiques sont assez nombreuses ; en première ligne, il faut citer l'albumine du blanc d'œuf ; puis, l'albumine du sang, surtout celle blanchie par l'oxygène de l'air sous l'influence de l'essence de térébenthine ; les différentes préparations de gluten ; gluten dissous dans une solution de soude caustique (procédé W. Crum) ; gluten dissous dans un acide faible (procédé Scheurer-Rott) ; gluten dissous

dans du sucrate de chaux (procédé Liès-Bodard); gluten rendu soluble par l'acescence spontanée (colle albuminoïde, — procédé Hanon); caséine dissoute dans l'acide acétique et d'autres acides faibles, ou dans des sels alcalins, lactarine; la gélatine, le tannate de gélatine (procédés Kuhlmann et Lightfoot).

A ces différents corps azotés, l'on peut encore ajouter le tannin, les huiles et préparations d'huiles, acides sulfomargarique, sulfooléique, sulfoglycérique, certaines résines, comme par exemple la gomme-laque, dissoutes dans des alcalis ou dans le borax, etc., etc.

Nous compléterons cette énumération en donnant quelques détails sur les épaississants qui présentent surtout de l'intérêt au point de vue de l'application des couleurs d'aniline sur coton en fils ou en tissus.

EMPLOI DU GLUTEN SODIQUE.

Procédé de M. W. Crum (1).

L'impression et la teinture, d'après ce procédé, se pratiquent de la manière suivante :

« On abandonne le gluten frais (tel qu'il provient du pétrissage de la pâte de farine sous un filet d'eau) dans un vase convenable, jusqu'à ce qu'il soit devenu mucilagineux et suffisamment fluide, par suite de la formation d'un acide. Cette modification se fait d'autant plus rapidement que la température de l'atmosphère est plus élevée, elle exige en moyenne 5 à 6 jours en été, et 8 à 10 jours en hiver.

A 5 kilog. de gluten fluidifié, on ajoute environ 560 gr. de solution de carbonate de soude, d'une densité de 1.15.

Le gluten redevient insoluble dans la liqueur sodique et étant jeté et agité sur une toile, cette liqueur s'en sépare, entraînant la petite portion d'amidon que renfermait encore le gluten brut. On le lave à 2 ou 3 reprises avec chaque fois 1 litre 1/2 d'eau froide. On mélange enfin 5 kilog. de gluten purifié à 435 gr. de solution de soude caustique marquant 1.080 de densité.

(1) E. Kopp, *Moniteur scientifique*. T. 3. 1861, 109e livr., p. 331.

Le gluten se dissout immédiatement et forme un mucilage qu'on étend d'eau pour lui donner la consistance requise pour l'impression. Pour l'impression au cylindre, il faut ordinairement ajouter 3 litres 1/2 d'eau.

Lorsque le tissu de coton ou de lin a été imprimé, on fait sécher, on vaporise et on rince à l'eau pure.

Enfin on teint dans le bain de teinture de rouge ou de violet d'aniline, ou bien encore on applique ces mêmes matières colorantes par l'impression sur le tissu préparé d'abord avec le mordant glutineux, fixé à la vapeur, et on vaporise une seconde fois.

On peut également dissoudre le gluten frais et brut dans la lessive de soude caustique, dont il faut alors une quantité moins considérable (environ le 1/4 de son poids d'une solution de soude caustique d'une densité de 1.08).

Plus le gluten est devenu fluide et acide, plus il faut de soude caustique, et à un gluten très-fluidifié il faut ajouter 1/3 de son poids de la solution de soude caustique citée, pour en opérer la dissolution complète. D'après M. W. Crum, le gluten spontanément fluidifié et amené à un certain degré de viscosité, de manière à présenter l'aspect d'une matière gommeuse demi-fluide, se mélange avec l'eau en toute proportion et peut être appliqué directement sans l'intermédiaire ni d'alcalis, ni d'acides sur les tissus. — Il y est fixé par le vaporisage. (Procédé de M. Hanon.)

CASÉUM DE LAIT ÉCRÉMÉ ET LACTARINE.

Procédé de M. W. Crum.

« Si l'on fait usage de caséum desséché et pulvérisé (*lactarine*), on en dissout 1 kilog. dans 2 litres 1/2 d'eau et 1 litre 1/2 de solution de soude caustique de 1.08 de densité.

En employant du caséum récemment précipité et bien égoutté (fromage à la pie), il faut en prendre environ un poids double de celui de la lactarine. »

Tous ces mordants organiques n'ont été mis en avant que pour dispenser de l'emploi de l'albumine du blanc

d'œuf, emploi souvent très-dispendieux quoiqu'il donne, sans contredit, les résultats les plus satisfaisants, et que son application soit des plus faciles et des plus sûres.

MORDANT HUILEUX. — Ce mordant se prépare en faisant réagir sur 2 p. d'une huile grasse, 1/2 partie d'acide sulfurique concentré; lorsque la réaction est complète, on dissout le produit dans 8 p. d'alcool.

C'est avec cette préparation qu'on prépare un bain aqueux, dans lequel on manœuvre les pièces à une température de 40°. — On les lève et on les fait sécher sans les laver préalablement. — Elles sont enfin introduites dans un bain de rouge d'aniline.

On peut employer aussi le mélange huileux intime suivant :

Huile d'olive.	500 gr.
Acide sulfurique.	60
Alcool.	25

et étendre ce mélange de 5 litres d'eau avant d'appliquer

Ce mordant huileux, dit M. E. Kopp, n'a pas eu un grand succès dans les manufactures de Mulhouse.

COLLE ALBUMINOÏDE DE LA MAISON HANON FILS ET Ce, 104, RUE DU BAC.

Bain de trempage de la colle albuminoïde.

Colle albuminoïde.	10 kil.
Eau exempte d'oxydes ou de sels métalliques, sauf la chaux qui n'est pas nuisible.	20 litres.

prendre de l'eau de pluie ou de l'eau de condensation; laisser tremper 48 heures; au bout de ce temps, retirer l'eau de trempage et bien délayer; puis quand la pâte est bien homogène, y ajouter l'eau de trempage, peu à peu, et passer au tamis.

Mordant n° 1.

Bain de colle albuminoïde.	10 litres.
Acide acétique à 7 ou 8 degrés à l'aréomètre de Baumé.	1 lit. 1/4.

Epaississant n° 2.

1 litre, empois de farine blanche, à 200 gr. de farine par litre.

1 litre, dissolution de gommeline, à 600 gr. par litre.

2 litres, dissolution de gomme adragante, à 40 gr. par litre.

ALBUMINE VÉGÉTALE, DE LA MAISON NOEL MARTIN ET Cie (33, RUE MONTMARTRE).

Mode d'emploi.

« Prendre 1 kilog de l'albumine végétale et la mettre dans 100 gr. de lessive de soude concentrée ou son équivalent bien caustique délayés dans 2 ou 3 litres d'eau à 40 ou 50° C.; cette dissolution opérée, y ajouter environ 3 autres litres d'eau pure afin de l'amener à la consistance de la colle. L'impression se fait à la manière ordinaire et on fixe par la vapeur. »

LUCINE, DE LA MAISON ANDRÉ ET FILS, A STRASBOURG.

La *lucine* sert à fixer certaines couleurs sur les étoffes de coton, de laine et coton et sur celles de laine en certains cas.

Elle n'est pas soluble dans l'eau, elle a besoin d'un dissolvant particulier au moyen duquel se prépare l'*épaississant.*

« Avant d'employer la lucine comme épaississant, il est essentiel, disent MM. André et fils, de la convertir en pâte homogène.

« Voici comment nous opérons : nous versons sur la lucine de l'eau contenant environ 1/1000 d'ammoniaque caustique par litre; au bout d'une demi-heure, elle est assez ramollie pour pouvoir être malaxée.

« Si la pâte devait contenir des morceaux en grumeaux non dissous, on déposerait la pâte dans une seconde eau également ammoniacale, dans laquelle on l'abandonne jusqu'au moment de l'employer.

« Cette seconde immersion peut durer impunément 6 à 8 heures ; mais déjà au bout d'une heure la pâte est assez homogène. Après cette seconde immersion, une manipulation de quelques instants suffit pour la rendre douce au toucher, extensible en membranes, et assez élastique. A cet état, elle est d'un blanc tirant sur le gris ou le jaune homogène, et ne colle pas à la main mouillée.

« La lucine, ainsi préparée, pèse au moins le double de ce qu'elle pesait à l'état sec, elle est prête à être dissoute dans le dissolvant. »

Ce dissolvant est employé à divers états de concentration. — Celui désigné sous la lettre A, par la maison André et fils, est à l'état liquide. — Celui indiqué par la lettre B est le premier étendu de 4 fois son poids d'eau. (Il convient de n'étendre le dissolvant A qu'au moment de l'employer.)

Avec de la pâte de lucine et le solvant B, on prépare un épaississant pour toutes les couleurs, excepté le vert Guignet.

« Il convient de réserver une petite portion de solvant (environ 1/10) pour délayer les couleurs pâteuses ou pulvérulentes. Cet épaississant contient quelquefois encore des grumeaux ; par un séjour d'environ 1 heure en présence du solvant, ces grumeaux se ramollissent au point qu'il ne reste à peu près rien sur le tamis.

« Il vaut mieux préparer un épaississant trop fort, que trop faible.

« Il ne faut jamais étendre l'épaississant avec de l'eau pure, mais toujours avec du solvant A étendu de 2 à 4 fois son poids d'eau.

Mordant au savon. — Ce mordant est plus économique que le mordant huileux et que celui au gluten.

Pour 10 kilog. de fil de coton, on emploie 500 gr. de savon de suif qu'on dissout dans une quantité suffisante d'eau. — On manipule pendant quelque temps le coton dans cette eau de savon chaude, on fait sécher sans laver, et on ne lave qu'au moment où on va passer par le bain de teinture. — Le bain de savon peut servir plusieurs

fois, il suffit chaque fois d'y ajouter un peu de nouveau savon.

Outre son économie, ce mordant est avantageux pour les couleurs qui ne laissent rien à désirer sous le rapport de la solidité et de l'éclat.

NOTE SUR LA COMPARAISON DES PRIX DES DIVERS ÉPAISSISSANTS.

D'après les données qui sont fournies par une des premières maisons d'Alsace, les prix des différents épaississants peuvent s'établir de la manière suivante, savoir :

1. *Albumine d'œufs à 12 fr. le kilog.*

10 kilog. d'albumine, à 12 fr. le kilog. . . .	120 fr. »
8 litres eau de gomme, à 0 fr. 50 le litre. .	4 »
16 litres d'eau.	» »
Ce mélange fournit un total de 32 lit. et coûte.	124 »

Donc le litre coûte. . . 3 fr. 87.

2. *Albumine de sang à 9 fr. 50 le kilog.*

12 kilog. d'albumine, à 9 fr. 50 le kilog. . .	114 fr. »
Ces 12 kilog. sont dissous dans l'eau et fournissent 30 litres d'eau d'albumine auxquels on ajoute 4 litres de térébenthine, à 1 fr. 25.	5 »
11 litres eau de gomme, à 0 fr. 50 le litre. . .	5 . 50
Total, 45 litres coûtant ensemble.	124 . 50

Donc le litre coûte. . . 2 fr. 76.

3. *Lucine à 6 fr. le kilog.*

10 kilog. de lucine, à 6 fr. le kilog.	60 fr. »
1 kil. 50 solvant solidifié, à 2 fr. 50.	3 . 75
En ajoutant les quantités d'eau nécessaires, on obtient, avec ces deux produits, environ 43 litres d'épaississant qui coûtent ensemble.	63 . 75

Donc le litre coûte. . . 1 fr. 50.

MORDANT POUR COULEURS D'ANILINE.

Procédé de M. Schultz.

(Brevet du 10 février 1862. — N° 55,138).

Ce procédé, qui est exploité depuis son obtention par la Société « *La Fuchsine,* » repose sur l'application nouvelle qu'en a faite l'auteur aux couleurs d'aniline, principalement à la rosaniline, de certains sels terreux ou métalliques insolubles formés par double décomposition, tels que *l'arsénite d'alumine.*

Il indique entre autres :

Acétate d'alumine à 10° Baumé. . . .	1/4 litre.
Arsénite de soude pour 4 grammes de fuchsine.	20 gram.

On épaissit ce mélange avec de l'amidon cuit à part avec de l'eau.

La quantité d'amidon introduite dans ce mélange est plus ou moins grande, selon que la matière colorante doit être plus ou moins foncée, c'est-à-dire qu'il faut moins d'amidon pour la couleur foncée et plus d'amidon pour la couleur claire.

Pour imprimer, M. Schultz préfère mélanger ensemble l'arsénite de soude, l'acétate d'alumine et la matière colorante, puis l'article ou tissu imprimé avec le composé est vaporisé. Les diverses substances peuvent cependant être employées séparément.

Dans la teinture, il préfère appliquer d'abord sur le tissu ou la fibre un mélange d'arsénite de soude et d'acétate d'alumine, puis passer après le tissu ou la fibre dans le bain de teinture à la manière ordinaire.

Avec l'acétate d'alumine il se réserve d'employer l'acétate de zinc ou celui de magnésie, toujours en solution à 10° Baumé.

Avec l'arsénite de soude, il se réserve d'employer le phosphite de soude ou les antimoniates ou stannates de soude.

80 à 136 grammes de ces derniers pour 1,000 grammes d'acétate d'alumine.

Plusieurs années d'exploitation ont donné raison au bon emploi de ce procédé, soit dans la teinture du coton et du fil, soit dans l'impression des étoffes.

MODE DE FIXATION DES COULEURS SUR LES TISSUS ET LES FILS.

Procédé de M. A. PARAF.

« L'acide arsénieux est d'une grande utilité en teinture et en impression, principalement quand il est combiné à l'alumine pour fixer les couleurs d'aniline ; mais, par suite de sa grande insolubilité dans l'eau, les acides ou les alcalis, il a été peu employé jusqu'à présent.

« M. Paraf a découvert que la glycérine agit fort bien sur l'arsenic blanc (acide arsénieux), qu'elle dissout son propre poids de cet acide, et il a appliqué avec succès cette propriété à la fixation des matières colorantes, telles que l'aniline, sur les articles en coton et autres matières. Voici sa manière de procéder :

« Il dissout d'abord une partie d'acide arsénieux dans une partie de glycérine. En second lieu, il prépare de l'acétate d'alumine par les moyens ordinaires, mais en donnant pour cela la préférence au sulfate d'alumine au lieu d'alun. Il ajoute alors de 10 à 12 pour 100 de chacune de ces solutions à une couleur quelconque d'aniline épaissie par l'empois, imprime et vaporise pendant une demi-heure. Le vaporisage terminé, il passe les articles par une eau de savon tiède, et la couleur solide se trouve entièrement fixée sur les fibres de la matière. »

RONGEANTS POUR LES TISSUS EN COULEURS D'ANILINE.

Procédé de M. DURAND. — 1865.

M. Durand, en 1865, a fait breveter l'emploi du zinc réduit en poussière impalpable pour effectuer des enlevages sur les couleurs d'aniline dans l'impression des indiennes.

Le zinc opérait dans cette action comme réducteur, et faisait passer les sels de rosaniline à l'état de sels de leucaniline ; ces derniers sont blancs; il en résultait que, partout où le zinc avait porté son action, le tissu était ramené, à peu de chose près, à sa blancheur primitive.

Cependant, ce procédé, quoique donnant d'abord un bon résultat, avait quelquefois un inconvénient : c'est que si les lavages n'étaient pas parvenus à enlever complétement les sels de leucaniline, il arrivait, parfois, que sous une influence oxydante comme celle de l'air et de la lumière, la couleur des sels de rosaniline était peu à peu reformée. Des places blanches devenaient donc colorées.

Pour remédier à cet inconvénient, l'on vient de remplacer l'enlevage réducteur du zinc par un enlevage oxydant à l'acide permanganique. C'est ce qui fait l'objet du brevet suivant :

Procédé de MM. DANGVILLÉ *et* GAUTHIER, *de Lyon.*

(Brevet du 2 juin 1866. — N° 72,735).

Ces chimistes préparent d'abord l'acide permanganique en mélangeant le permanganate de potasse du commerce avec un petit excès d'acide sulfurique étendu d'eau.

Cet acide est étendu ensuite avec une quantité suffisante d'eau pour le ramener à un état de dilution tel, que la liqueur contienne de 1 à 6 0/0 de permanganate de potasse.

Si la liqueur d'enlevage est destinée à l'impression, il importe de supprimer tous les épaississants organiques et de les remplacer par du kaolin, de la silice ou de l'alumine récemment précipités.

On augmente, ou on diminue la quantité de permanganate de potasse, selon que la couleur à enlever est plus ou moins faible ou foncée.

L'opération achevée, la couleur d'aniline sera remplacée par du bioxyde de manganèse laissé comme dépôt par l'acide permanganique. Pour le faire disparaître, il suffira de laver l'étoffe dans un bain d'acide sulfureux.

Ce dernier formera, avec le bioxyde de manganèse, du sulfate de manganèse que l'eau entraînera, et finalement l'étoffe sera blanchie partout où l'acide permanganique aura été imprimé.

Par ce procédé, les couleurs d'aniline une fois enlevées, elles ne peuvent plus être régénérées, tant l'oxydation a été profonde.

Si l'étoffe imprimée contient des couleurs, telles que la coralline, susceptibles de se décolorer par l'acide sulfureux, on pourrait peut-être remplacer ce dernier, conseille M. Alfraise, par un mélange d'acide chlorhydrique et de protochlorure d'étain (sel d'étain).

Procédé de M. Hesse, *de Lyon.*

(Brevet du 20 juin 1865. — N° 67,772).

M. Hesse emploie pour impression :

Etain pulvérisé.

Carbonate de soude ou tout autre sel alcalin, — le tout délayé dans de la gomme.

Le tissu coloré ainsi imprimé aux endroits voulus avec cette composition, est soumis au vaporisage, puis lavé; — les parties teintes se trouvent alors blanches.

La même composition peut être employée comme *résiste*.

ACTION DES GOMMES EMPLOYÉES POUR ÉPAISSIR LES ROUGES D'ANILINE.

Observations de M. Ach. Bulard (1), ancien coloriste de la maison Godefroy, à Puteaux. (Voir les additions du tome II.)

M. Bulard, actuellement chimiste de l'importante maison de teinture sur laine de MM. Bernadotte et C[ie] à Suresnes, a, en 1863, appelé l'attention des industriels sur un accident particulier, qu'il a été sinon le premier à découvrir, du moins le premier à signaler.

« Si l'on prépare, dit cet habile chimiste, des solutions visqueuses avec toutes les variétés de gomme que pré-

(1) *Répertoire de chimie appliquée.* — Mai 1863. 5e liv., p. 169.

sente le commerce, et qu'on fasse concourir ces solutions à l'épaississage d'une même dissolution de rouge d'aniline, on observera, après l'impression et les opérations subséquentes ordinaires, de grandes différences dans les nuances obtenues, suivant l'emploi de telle ou telle espèce de gomme. Ces différences peuvent se représenter par une gamme allant du rose donné par le produit convenablement traité, à un violet-rouge franc et toujours un peu terne. Cet effet, quelquefois immédiatement très-apparent, présente d'autant plus d'intensité, que le contact de la gomme et de la solution rouge est plus prolongé. On peut suivre pas à pas le virage de la couleur au violet, et quelquefois une couleur assez bonne au début est perdue au bout de 36 heures. On comprend de suite tous les accidents qui peuvent arriver de l'emploi d'une pareille couleur et l'intérêt qu'il y a pour le fabricant à chercher à s'en préserver. Le moyen, excessivement simple, est de dissoudre toutes les gommes à essayer et de s'en servir pour épaissir une même dissolution de rouge d'aniline; imprimer de suite et recommencer une nouvelle impression au bout de 48 heures. Alors, par les différences observées, on est immédiatement fixé sur les gommes bonnes à employer et sur celles que l'on doit rejeter et consacrer à d'autres usages. J'essayai l'action de beaucoup de substances sur une couleur rose faite avec une gomme qui possédait au suprême degré la propriété de faire virer le rose au violet; voici la conclusion de ces essais : Les alcalis retardent un peu l'effet sans l'empêcher complétement; l'action la plus curieuse est celle de l'albumine, une quantité assez faible de cet agent ajoutée à la couleur neutralise complétement cet effet de virage, à tel point, que cette couleur échantillonnée avec soin tous les deux jours, pendant 10 jours, offrit encore après ce temps, un résultat supérieur à celui obtenu par l'emploi d'une gomme de choix, qui me servait de type de comparaison pour mes essais. A cette même date, la couleur primitive, qui était déjà virée au deuxième jour, donna un violet terne très-nettement accusé. Je pus me convaincre que cet effet de l'albumine

était général par rapport au rouge d'aniline, et qu'en ajoutant à une couleur faite avec ce pigment une certaine quantité d'albumine, insuffisante d'ailleurs pour durcir le tissu, on obtenait, circonstances égales, une nuance incomparablement plus belle, moins violacée et se rapprochant plus des nuances obtenues par teinture. J'eus occasion, dans ma pratique (impression sur laine), de tirer un excellent résultat de cette observation.

« Il me paraît superflu d'établir une classification des gommes, destinée à indiquer les meilleures sortes à employer pour l'épaississage du rouge d'aniline. Cette classification ne pourrait qu'être défectueuse et inexacte; seulement je puis dire qu'après un grand nombre d'essais, les meilleures se sont toujours rencontrées dans les sortes les plus blanches de gomme du Sénégal, et les plus mauvaises dans les gommes dites arabiques, et venant par la voie d'Alexandrie et de Marseille, surtout dans quelques variétés connues sous le nom de gommes d'Egypte, et dont le prix toujours croissant des gommes du Sénégal tend à généraliser l'emploi. Je vais raconter l'étude à laquelle je me suis livré sur une espèce de cette gomme qui possédait au plus haut point la propriété virante, et les conclusions ou hypothèses que l'on peut déduire de cette étude. Cette gomme est livrée en petits morceaux concassés, dont quelques-uns sont d'un blanc parfait, d'autres d'un rouge grenat vif, et d'autres enfin, de nuances intermédiaires. Le tout est entièrement soluble dans l'eau et la solution est assez fortement colorée; cette solution transforme un rose en violet sale en 36 heures. Je commençai par faire trier avec soin une quantité suffisante des morceaux les plus rouges d'un côté et des plus blancs de l'autre, et dès le premier essai, j'acquis la conviction que le triage blanc se comportait comme ma gomme type, c'est-à-dire comme la meilleure gomme Sénégal. L'autre était donc le vrai coupable, et j'avais accumulé en lui toutes les malfaisantes propriétés. C'est donc lui que va caractériser ce qui suit :

« La dissolution est troublée par une addition de gé-

latine et colorée par le sulfate ferreux; imprimée sur de la laine, elle y fixe une matière colorante jaune chamois fauve assez prononcée. Cette matière, par ses caractères, se rapproche du cachou; elle offre une très-grande stabilité. Tous les agents qui n'en augmentent pas l'intensité sont sans action sur elle; elle résiste aux acides, aux alcalis, au chlore; tous les sels oxydants et dont l'oxyde est réductible, bichromate potassique, sels cuivriques, modifient la nuance en l'augmentant; l'acide azotique concentré est dans le même cas. Imprimée à plusieurs intervalles de temps, elle donne toujours la même nuance. On ne peut donc admettre que c'est uniquement par suite de l'addition d'une couleur à celle du rose que la teinte de celui-ci est modifiée; il faut, au contraire, en rechercher la cause dans la propriété que possède cette matière de pouvoir fixer de l'oxygène, et de l'enlever aux corps facilement réductibles, en présence desquels on le place; on sait, d'autre part, que toutes les fois que le rouge d'aniline est soumis à une influence réductive, il donne naissance à du violet, ou, ce qui revient au même, à du bleu; la préparation du bleu d'aniline est basée sur ce fait, que du rose additionné de chlorure stanneux donne du violet; j'ai devers moi un exemple très-curieux de ce genre de phénomène :

« Une pièce de tissu mélangé fut imprimée au rouleau en fleurs roses avec fond noir; la pièce enroulée sur elle-même, 12 heures avant le fixage, présenta le lendemain le bizarre assemblage de fleurs roses dans certaines places et de fleurs violettes dans d'autres. Le noir ferreux, en s'oxydant, avait, dans certains endroits, amené pour le rose un effet réducteur. Je m'éloignerais de ma question si je recherchais, dans ce cas comme dans ceux qui précèdent, si ce n'est pas précisément un effet inverse qui se produit, et si le phénomène de réduction apparente n'est pas plutôt la cause d'une plus grande fixation d'oxygène; quelques expériences particulières pourraient justifier cette hypothèse, mais je ne m'y arrête pas.

« Quant à la présence dans cette gomme d'une matière

plus ou moins analogue au cachou, elle n'a rien qui puisse étonner, si l'on se rappelle que ce sont les mêmes arbres, les mimosas, les acacias, qui fournissent à la fois, et la gomme arabique et le cachou.

« Il faut se garder d'attribuer la propriété de l'albumine que j'ai relatée plus haut, d'améliorer la nuance du rouge d'aniline fixé par impression, uniquement à l'effet de précipitation et d'insolubilité qu'elle pourrait produire sur le tannin que la gomme pourrait renfermer; car, en outre que cet effet se produit avec des gommes qui ne contiennent pas de traces de tannin, de plus, si l'on admettait cette première hypothèse, on pourrait croire que dans ce cas, l'effet serait tout aussi bien, sinon mieux atteint, par l'emploi de la gélatine, et ce serait une assertion dont l'expérience a démontré l'erreur. La gélatine ne peut, dans le cas indiqué, remplacer l'albumine.

« Si la réaction de la gomme-laque sur l'aniline, qui a donné dans les mains de MM. Gros-Renaud et Schœffer, naissance au *bleu de Mulhouse*, avait reçu une explication satisfaisante, elle aurait pu jeter un certain jour sur celle qui fait le but principal de cette note et que je crois devoir ranger dans le même ordre de faits. »

2° Soie et laine. — Teinture et impression.

EMPLOI DE LA FUCHSINE EN CRISTAUX.

Indications données par MM. Renard frères et Franc, *de Lyon.* — 1862-63.

(SOIE ET LAINE).

1° *Dissolution aqueuse.*

« Prendre la matière colorante et la verser petit à petit dans l'eau, — 5 grammes par litre. — Faire passer la vapeur jusqu'à complète dissolution. Filtrer et teindre.»

2° *Dissolution dans l'alcool et l'acide acétique.*

« Prendre 100 grammes de fuchsine, mettre 250 cent. cubes d'acide acétique et 250 cent. cubes d'alcool. Filtrer et teindre. »

N. B. On peut dissoudre directement dans l'alcool ou le méthylène pur, sans acide acétique, et réciproquement dans l'acide acétique, sans alcool ou méthylène.

Teinture sur soie. — « Aviver le bain à l'acide tartrique, verser la matière colorante, et teindre à froid; donner un avivage après teinture. »

Teinture sur laine. — « Prendre la dissolution, la verser dans le bain bouillant avivé à l'acide tartrique; teindre et aviver. »

Impression sur laine et sur soie. — « On se sert de solutions alcooliques de rouge, à raison de 35 gr. de rouge par kilog. d'alcool, épaissies à l'eau de gomme. On imprime et on vaporise. » (Schutzenberger.)

EMPLOI DE LA FUCHSINE LIQUIDE *livrée en* 1862, *par la maison* RENARD frères et FRANC, *de Lyon.*

Rouge foncé. — « On remue bien le liquide de l'estagnon, de manière à avoir une liqueur homogène, et on prend :

1 partie de ce liquide;
1/2 partie acide acétique;
1 partie eau de gomme.

Décembre 1862. »

ANILÉINE ROUGE.

TEINTURE ET IMPRESSION DE LA SOIE ET DE LA LAINE.

Instructions de MM. DEPOUILLY *frères et Cie* (1859-1860-1861.)

Teinture de la laine et de la soie en rouge aniléine. — « Si l'on fait usage du rouge pur, dissoudre ce produit avec soin dans l'eau bouillante et filtrer.

« Si l'on se sert du rouge liquide, verser cette solution dans le bain de teinture.

« Si l'on préfère le rouge en pâte, mélanger ce produit de quatre à cinq fois son poids de sable fin, ajouter un peu d'eau chaude et remuer le mélange jusqu'à ce qu'il

prenne l'aspect d'une poudre noire. Le sable s'empare de la partie résineuse et en rend la séparation plus facile. Épuiser le rouge au sable par de l'eau bouillante tant qu'elle se colore. Filtrer avec précaution.

« Dans ces trois cas, le bain de teinture étant préparé, on fait bouillir et l'on teint directement, avec ou sans mordant.

« Nous recommandons, pour la teinture de la laine et de la soie, le rouge au sable, comme étant le plus économique, et le rouge pur, comme donnant les nuances les plus fraîches. »

Impression de la laine et de la soie en rouge. — « Dissoudre le rouge pur dans de l'acide acétique et épaissir la solution à la gomme.

« Si l'on emploie le rouge liquide, il suffit de l'épaissir à la gomme et de l'étendre à la nuance voulue.

« Dans les deux cas, on imprime la couleur sur tissu mordancé ou non mordancé; on vaporise et on lave.

« Nous recommandons le rouge pur comme étant le plus économique. »

EMPLOI DU BLEU DE LYON.

Indications données par MM. Renard *frères et* Franc, *de Lyon.* — 1862-1863.

(SOIE ET LAINE.)

« Prendre la matière colorante en poudre, la verser petit à petit, en l'agitant, dans l'alcool de garance chauffé à 60° C., — 1 kilog. environ dans 20 litres d'alcool, — y ajouter 150 gr. d'acide sulfurique par kilogramme, le laisser environ 1 heure en contact, filtrer et teindre.

N. B. Il est bon de repasser 4 ou 5 litres d'alcool bouillant sur le résidu. »

Teinture sur soie. — « Aviver le bain à l'acide sulfurique, donner 5 ou 6 lisses aux soies; verser la matière colorante en plusieurs fois dans le bain, et commencer à teindre à froid, puis élever le bain jusqu'à l'ébullition, afin de faire trancher la couleur. — Savonner, rincer et

donner un avivage à froid.— Il est bon de donner, avant et après le savon, un avivage bouillant à l'acide sulfurique. »

Teinture sur laine. — « Mêmes opérations que pour la soie, moins le savonnage.

« N. B. Pour les nuances bleues, il est bon d'ajouter, dans la dissolution alcoolique du bleu filtré, 50 gr. d'acide sulfurique par litre, au moment de l'employer. »

Impression sur laine.— « On épaissit à l'eau de gomme des solutions alcooliques faites à raison de 3 gr. pour 100 gr. d'alcool. — Ainsi, par exemple, on prendra :

« 50 gr. de solution alcoolique de bleu de Lyon, 250 gr. eau de gomme à 500 gr. par litre.

« On imprime et on vaporise. » (Schutzenberger.)

AZULINE POUR IMPRESSION. — DISSOLUTION.

Procédé de la maison GUINON *jeune et Cie, 9, rue Neuve-Saint-Paul, à Paris.* — Février 1862.

Azuline	25 gram.
Huile de houille	10 —

« Faire chauffer les deux substances dans le vase où doit s'opérer la dissolution, jusqu'à ce que le mélange soit bien fait et que l'azuline soit dissoute et pâteuse. A ce moment on ajoute un litre d'alcool, on fait chauffer de nouveau jusqu'à dissolution complète, on filtre, et la liqueur filtrée peut servir directement à la teinture qui se fait comme pour l'azuline ordinaire. »

MOYEN POUR TEINDRE SUR LAINE EN BLEU D'ANILINE SOLUBLE DANS L'EAU.

Procédé de MM. LACHMANN *et* BREUNINGER.

« Une des conditions principales pour teindre les tissus de laine, de soie, coton ou lin, disent MM. Lachmann et Breuninger, est non-seulement que la couleur soit pure et brillante, mais aussi qu'elle soit parfaitement distri-

buée sur les fibres, en un mot, que la teinture soit bien égale.

« Pour teindre en couleurs d'aniline solubles dans l'eau, et en particulier sur laine en bleu d'aniline soluble dans ce liquide, on éprouve pour remplir la condition énoncée ci-dessus une difficulté qui a jusqu'à présent été la cause qu'on n'a pas encore renoncé au bleu d'aniline soluble dans l'alcool, parce que dans bon nombre d'établissements de teinture, l'excédant de frais pour l'alcool balance les insuccès en teinture en bleu soluble dans l'eau.

« Si on recherche la cause de la difficulté ci-dessus, on s'aperçoit aisément qu'elle repose sur la trop grande affinité du brin de la laine pour le bleu soluble dans l'eau.

« Une addition d'un bleu soluble dans l'alcool à un bain de teinture montre ce phénomène, que la matière colorante qui est insoluble dans l'eau, ou du moins fort peu soluble, se divise en atomes des plus minimes et flotte en suspension dans le bain, de façon que ces atomes ne se dissolvent qu'avec une extrême lenteur et par une ébullition prolongée, et ne se combinent que peu à peu à la laine, de manière à obtenir l'égalité. Au contraire, le bleu soluble dans l'eau qui est complétement dissous dans le bain acide, se précipite immédiatement sur la laine; une pénétration uniforme des particules de la laine par la matière colorante n'est pas possible, parce que la couleur se dépose dans sa précipitation sur les parties de la fibre qui sont plus rapprochées d'elle, avant d'avoir pu pénétrer dans les parties moins accessibles; d'où résulte l'inégalité.

« Si on pouvait trouver un moyen pour que la couleur du bleu soluble dans l'eau se distribue avec la même lenteur que celle soluble dans l'alcool, il est présumable qu'on obtiendrait de même l'égalité, et cette conclusion a été confirmée par le mode de traitement qu'on va décrire.

« Le bleu soluble dans l'eau présente dans sa constitution chimique le même rapport, relativement à celui soluble dans l'alcool, que le carmin d'indigo à l'indigo.

C'est un sel d'acide sulfo-bleu-anilique, de même que le carmin d'indigo est un sel d'acide sulfo-indigotique. Le sel neutre d'acide sulfo-bleu-anilique n'est pas néanmoins coloré en bleu pur, mais n'acquiert ce ton que lorsque par l'addition d'un acide puissant, on a chassé la base de ce sel et qu'il s'est séparé de l'acide sulfo-bleu-anilique pur, ainsi que cela arrive quand on l'ajoute aux cuves acides.

« La solution neutre à laquelle on n'a pas ajouté d'acide du bleu d'aniline à l'eau, a maintenant la propriété de se précipiter lentement, et par conséquent d'une manière égale sur la laine. Plongée dans cette solution, la laine exige beaucoup de temps pour se combiner avec elle.

« Comme le sel neutre n'est pas bleu, mais possède un ton gris clair, il est naturel qu'il ne teigne la laine qu'en bleu-gris clair. Mais si on plonge la laine ainsi teinte dans un bain acide, elle se colore tout à coup et comme par un coup de baguette, en bleu, et cela parce que le dépouillement du sel neutre s'est opéré lentement, bien également. Quant à ce qui concerne l'intensité du ton, elle correspond à la durée du temps pendant lequel on a laissé réagir dans le bain neutre.

« Veut-on maintenant mettre cette méthode en pratique, il faut pour cela deux vases dans l'un desquels est une solution neutre, assez concentrée, du bleu d'aniline soluble dans l'eau.

« Il est convenable de maintenir toujours cette solution concentrée, parce qu'on abrège ainsi la durée de la réaction pour obtenir le ton désiré.

« On dissout, à cet effet, au moins 1 kilog. de bleu dans 500 litres environ d'eau chaude pure, on démêle dans cette eau, sans le moindre acide et non bouillante, mais seulement chaude, et on y plonge la laine. Avec un peu de pratique, on saisit bientôt le point jusqu'auquel on doit prolonger la réaction. Un petit échantillon, plongé dans l'eau acide, apprend d'ailleurs si l'on est arrivé au ton; ce but atteint, on fait égoutter un moment la laine au-dessus du bain, pour ne rien perdre de la liqueur, et on la transporte dans la cuve qui contient le bain d'acide

bouillant; après une légère ébullition, le travail de la teinture est complet et irréprochable.

« Si la nuance obtenue avec le bleu à l'eau ne correspond pas à celle du modèle, ou si, par exemple, on veut faire virer au rougeâtre, on ne pousse pas la réaction dans le premier bain jusqu'au degré foncé du ton, mais on tient un peu plus clair et on nuance dans le second bain acide avec le bleu tirant au rouge à l'alcool qui correspond. »

EMPLOI DU VIOLET IMPÉRIAL *(nuance bleue et rouge en poudre).*

Indications données par MM. RENARD frères *et* FRANC, *de Lyon.* — 1862-63.

(SOIE ET LAINE).

« Prendre la matière colorante en poudre, la verser petit à petit, en agitant dans un mélange formé de 2 parties d'alcool de garance et 1 partie d'acide acétique, la laisser environ 1 heure en contact, filtrer et teindre. »

Teinture sur soie. — « Prendre les soies, les passer sur le bain qui doit servir à teindre et qui a été avivé légèrement à l'acide sulfurique. Commencer à teindre à froid en faisant plusieurs ponchons, et élever la température jusqu'à l'ébullition, pour unir la nuance. Le bleu monte à l'ébullition. Si on veut une nuance rouge, il suffit de promener les soies sur le même bain, lorsqu'il refroidit, donner un ou plusieurs avivages à l'acide sulfurique, en se rappelant que la chaleur fait tomber le rouge et fait bleuter. »

Teinture sur laine. — « Mêmes opérations que sur soie. »

VIOLET D'ANILINE SUR SOIE. — *Indications de M. Schutzenberger* (1). — « Le bain de teinture se monte en versant dans de l'eau froide, légèrement acidulée, une solu-

(1) *Traité des matières colorantes.* T. 2, p. 531.

tion alcoolique de violet en pâte, étendue de 8 fois son volume d'eau chaude préalablement acidulée avec de l'acide tartrique. On y manœuvre la soie jusqu'à ce qu'elle présente la nuance convenable. Pour donner un ton bleuté, on ajoute du sulfate d'indigo ou du bleu de Lyon. »

Violet d'aniline sur laine. — « Le bain se compose d'une solution aqueuse étendue de sel de mauvéine, sans addition d'acide, et la teinture s'effectue à une température de 50 à 60°. » (Schutzenberger.)

On facilite la préparation de cette solution en employant le violet rendu soluble par le procédé de M. Clavel. (Voir livre sixième, chapitre IV, année 1862, tome II, page 52.)

Impression de la laine et de la soie en violet. — « On dissout le violet en pâte dans 8 p. d'acide acétique à 8° Baumé. La solution épaissie à la gomme est imprimée et la matière colorante est fixée par le vaporisage. » (Schutzenberger.)

ANILÉINE VIOLETTE.

TEINTURE ET IMPRESSION DE LA SOIE ET DE LA LAINE.

Instructions de MM. Depouilly frères *et* Cie, (1859-1860-61).

Teinture de la laine et de la soie en violet. — « Si l'on fait usage du violet pur, dissoudre avec soin ce produit dans le méthylène, l'acide acétique ou même l'eau bouillante, et faire le bain de teinture avec la solution ainsi obtenue.

« Si l'on se sert du violet à 7 francs, il suffit de verser ce liquide dans l'eau bouillante.

« Dans l'un et l'autre cas, le bain de teinture étant préparé, on fait bouillir et l'on teint directement, avec ou sans mordant. »

Impression de la laine et de la soie en violet. — « Si l'on se sert du violet pur, le dissoudre avec soin dans le méthylène, épaissir à la gomme et ajouter un peu d'acide à la couleur.

« Pour le liquide à 7 francs, épaissir à la gomme et étendre à la nuance voulue.

« Il est bon, si l'on craint la présence de l'alcool, de chauffer la couleur au bain-marie. »

OBSERVATIONS DE M. PERKIN (1) SUR LES PROCÉDÉS D'APPLICATION DES COULEURS D'ANILINE, ETC. — *Soie et laine.*

Teinture de la soie et de la laine. — « La soie et la laine peuvent être teintes très-facilement avec toutes les matières tinctoriales dérivées du goudron, à l'exception de l'acide rosolique. Ces fibres textiles possèdent une affinité si puissante pour les couleurs aniliques, qu'elles les enlèvent complétement à leurs solutions, et que ces dernières deviennent tout-à-fait incolores.

« La rapidité avec laquelle la soie et la laine s'emparent de ces matières colorantes est si grande, qu'elle constitue une des difficultés que rencontre le teinturier pour obtenir des teintes et nuances très-égales et très-uniformes.

« *Teinture de la soie avec violet d'aniline, violine et roséine.* — Le même procédé, très-simple, est applicable à la teinture de la soie avec l'une ou l'autre de ces couleurs. On en fait une solution alcoolique qu'on étend de 8 fois son volume d'eau chaude, acidulée préalablement avec de l'acide tartrique. Cette liqueur est versée dans le bain de teinture, qui n'est autre chose que de l'eau froide très-légèrement acidulée. On y passe la soie jusqu'à ce qu'elle présente la nuance requise. Si l'on désire une nuance plus bleue que celle présentée par la matière colorante, on ajoute un peu d'acide sulfindigotique (ou du carmin d'indigo) au bain, ou bien l'on teint d'abord la soie en bleu, au moyen du bleu de Prusse ou de tout autre bleu, et on la passe ensuite dans le bain de teinture anilique.

« *Teinture de la soie avec fuchsine, azaléine, acide ni-*

(1) *Leçon faite à la Société chimique de Londres*, le 16 mai 1861, par M. Perkin.
(*Chemical News*. 1861, n° 79, p. 346.)

l'alcali. En mordançant ou imprimant des tissus au tannin, soit pur, soit associé à des sels métalliques ou à d'autres substances organiques et en les teignant ensuite dans un bain de rouge d'aniline, c'est à la formation du tannate de rosaniline qu'est due l'apparition et la fixation des dessins colorés.

Ce sel peut, du reste, servir directement à l'impression des tissus, en utilisant pour cela sa solubilité dans l'acide acétique; la solution acétique étant épaissie d'une manière convenable (par de la gomme arabique, de la gomme adragante, de la fécule ou de l'amidon, etc.), on imprime, on vaporise, et le tannate de rosaniline se trouve assez fortement fixé sur la toile. Il faut seulement prendre des précautions pour éviter que, pendant ces opérations, la nuance rouge ne subisse une altération trop profonde qui tendrait à lui communiquer une teinte brunâtre ou violacée.

Lorsqu'on fait bouillir le tannate de rosaniline avec de l'acide hydrochlorique, il y a d'abord dissolution sans altération, car l'addition de beaucoup d'eau donne de nouveau naissance à un précipité rouge, tandis que la liqueur reste elle-même assez fortement colorée en rouge. Mais si l'ébullition est continuée, il y a altération. En évaporant à siccité au bain-marie, il reste pour résidu un mélange de rouge, de violet terne et d'une matière noirâtre insoluble.

En traitant le tannate de rosaniline à chaud par la soude ou la potasse, une partie se dissout, et le liquide acquiert une nuance gris noirâtre. Mais, même après un contact prolongé, la matière colorante rouge se retrouve, soit sur le filtre, soit dans la liqueur, et apparaît avec toutes ses propriétés en ajoutant aux deux de l'acide acétique.

Troisième addition du 1er *octobre* 1862 au brevet principal de M. Delvaux, du 18 décembre 1861. — N° 51,962.)

Expériences faites par la Société industrielle de Mulhouse *pour démontrer la possibilité de préparer industriellement et sans danger le rouge d'aniline par le bichlorure de carbone.*

Ces expériences ont été faites sur la demande, en date du 7 *octobre* 1862, de MM. Dolfus-Mieg et Cie, Steinbach-Kœchlin et Cie, frères Kœchlin.

Douze membres du comité de Chimie se transportèrent au laboratoire du collége de Mulhouse, et en leur présence et avec leur concours, M. Schneider, professeur de chimie dans cet établissement, exécuta les expériences suivantes, dont les résultats furent communiqués à la séance extraordinaire du 8 *octobre* 1862.

« A. — Onze tubes de verre de diamètres différents (afin de voir si l'expérience réussirait aussi bien dans de petits que dans de grands tubes) et étranglés vers la partie supérieure, ont été remplis avec cinq sixièmes d'un mélange de 3 parties en poids d'aniline et de 1 partie de bichlorure de carbone, puis scellés au chalumeau et chauffés au bain d'huile, progressivement, jusqu'à ce que la température se soit élevée de 170 à 180°, température à laquelle ils ont été maintenus jusqu'à ce que l'opération ait duré 30 heures (1).

« B. — Pour démontrer que la pression ne joue aucun rôle dans la combinaison du bichlorure de carbone et de l'aniline, on a introduit environ 400 grammes du mélange précité d'aniline et de bichlorure de carbone, dans un ballon d'un litre de capacité, qu'on a ensuite surmonté d'un réfrigérant de M. Payen (voir fig. 6 ci-après).

Ce ballon a été porté et maintenu, au bain d'huile, pendant 1 heure 1/2 à 2 heures, à une température intermédiaire entre 130 et 135°. — Une faible réaction s'est manifestée dans l'intérieur, et toute volatilisation de bichlorure de carbone a cessé. Le ballon a ensuite été

(1) Rappelons que dans le Mémoire d'Hofmann, du 20 septembre 1858, il est question de 170 à 180° comme température, et de 30 heures comme durée d'opération.

jours, les corps qui le composent réagissent lentement, la couleur se développe, et les tons que l'on obtient ont le double d'intensité. Ce procédé réussit assez bien sur la soie et la laine, mais imparfaitement sur le coton.

3° Coton et autres fibres végétales.

TEINTURE ET IMPRESSION DU COTON EN COULEURS D'ANILINE PAR LES PROCÉDÉS AU TANNIN.

Procédé de M. E. Kopp.

Impression seule. — « Pour l'impression, le moyen le plus simple consiste, dit M. E. Kopp, à précipiter à froid ou à une très-douce chaleur des solutions de rouge ou de violet d'aniline (ou de rouge et de violet de naphtylamine), au moyen du tannin. Il est bon d'employer à cet effet des solutions de tannin préparées récemment, et, pour des nuances très-pures, de faire usage du tannin pur. On obtient ainsi des laques rouges ou violettes, qu'on recueille sur un filtre, qu'on lave et qu'on fait sécher à une température peu élevée.

La laque sèche est dissoute dans de l'acide acétique, dans de l'alcool ou dans un mélange des deux; on peut également dissoudre dans de l'esprit de bois, mais dans ce cas, surtout pour les rouges, il faut éviter l'emploi simultané de l'acide acétique, qui, sous l'influence de l'esprit de bois, a la propriété de faire virer rapidement le rouge au violet.

La solution est épaissie à la gomme adragante, avec de la gomme de Sénégal ou même avec de l'empois d'amidon préparé avec de l'acide acétique; on imprime et on vaporise.

Il reste sur le tissu la laque colorée, qui, étant insoluble dans l'eau, n'est plus enlevée par les lavages.

Ce procédé, extrêmement simple, exige cependant beaucoup de soins et des précautions particulières pour que la nuance, la vivacité et l'éclat des couleurs ne soient ni ternis ni altérés.

Dans certains cas, au lieu d'employer la toile ordinaire,

on fait usage de toile préparée avant l'impression, soit en l'aluminant, soit en la stannant, soit en l'imprégnant de solutions étendues de gluten, de lactarine ou caséine, de gélatine ou même d'un sel métallique, comme, par exemple, acétate de plomb, sublimé corrosif (qui tend à faire virer les rouges au violacé), de sel d'étain, de tartrate ou chlorure double d'antimoine et de potasse ou de soude, etc.

Impression du tannin suivie de teinture en bain de couleur. — Si la coloration du tissu doit se faire par teinture, on commence par imprimer préalablement une solution épaissie de tannin, qu'on emploie plus ou moins concentrée, suivant la nuance plus ou moins foncée qu'on veut produire. Il est très-facile d'obtenir ainsi des dessins présentant 2 ou 3 rouges ou 2 ou 3 violets différents. On vaporise et on fixe le tannin d'après les procédés connus (par exemple, passage en solution faible de gélatine ou d'un sel métallique, etc.), on lave ensuite parfaitement.

En teignant dans un bain de rouge ou de violet d'aniline, la matière colorante se combine au tannin, produit une laque rouge ou violette insoluble, tandis que les parties du tissu non mordancées en tannin n'attirent que très-faiblement la matière colorante.

En place de tannin pur, on peut faire usage de décoctions de noix de galles, de sumac, etc., ou le tannin associé à d'autres substances, comme, par exemple, des matières grasses, résineuses, glutineuses, des sels, etc.

Comme exemples, nous citerons les procédés suivants, qui permettent d'ailleurs de nombreuses variations.

Procédé de MM. Javal *et* Gratrix (1).

1° *Impression de la laque colorée.* — On dissout dans l'acide acétique, l'alcool, l'esprit de bois, etc., la combinaison des rouge, violet ou bleu d'aniline avec le tannin; on épaissit à la gomme et on imprime sur toile stannée.

Après vaporisage on lave. Les lavages à l'eau suffisent dans bien des cas; cependant quelques couleurs, et parti-

(1) *Repertory of Patent Inv.* Mai 1861, p. 416.

culièrement le rouge d'aniline, exigent un passage au savon.

2° *Impression du mordant et teinture.* — Sur toile stannée on imprime la solution plus ou moins concentrée et épaissie du tannin.

On vaporise, d'abord à basse pression, puis à une pression plus forte, pouvant aller jusqu'à 400 à 500 grammes par centimètre carré.

On passe ensuite dans un bain fixant ou renfermant des solutions d'arséniate, de phosphate ou de silicate alcalin; on lave enfin à l'eau pure.

On procède à la teinture dans des cuves ordinaires remplies d'eau légèrement acidulée avec de l'acide acétique et chauffée à 60° centigrades.

On y introduit les pièces mordancées et on les y manœuvre, en versant par petites portions la matière colorante dissoute dans l'acide acétique.

Toute la couleur ayant été ajoutée au bain, on élève graduellement la température jusqu'à l'ébullition qu'on entretient pendant 30 à 40 minutes et même plus, pour bien saturer le tannin de matière colorante.

Généralement les fonds blancs se trouvent également légèrement teints.

Pour les blanchir, on passe les pièces dans de l'eau chaude acidulée par un acide minéral (qui dissout la matière colorante non combinée au tannin, tandis qu'elle est sans action sur la laque) ou dans un bain de savon ou de son. (On peut également plaquer les pièces avec une solution faible de chlorure de chaux. E. Kopp.) On renouvelle ces opérations jusqu'à ce que le blanc soit redevenu suffisamment pur, et on termine par un lavage dans l'eau pure.

Procédé de MM. Lloyd *et* Dale (1).

A 4 1/2 litres (un gallon) d'eau gommée, on ajoute 240 à 300 grammes de tannin pur et sec et du rouge ou vio-

(1) *London Journ. of Arts.* Novembre 1861, p. 284.
Ces deux procédés ont été traduits par M. E. Kopp pour le *Moniteur scientifique.*

let d'aniline, proportionnellement à la nuance requise. On imprime et on vaporise à une pression d'environ 50 à 75 grammes par centimètre carré. On passe ensuite les pièces dans un bain d'émétique ou de tartrate d'antimoine renfermant environ 13 1/2 gr. de sel par litre et chauffé à 45° — 85° centigrades; après quoi on lave et on sèche.

On peut aussi imprimer d'abord la solution épaissie de tannin (133 gr. de tannin par litre d'eau gommée pour une nuance foncée, et 20 à 27 grammes pour une nuance claire). Après impression, on vaporise pendant une heure et on passe ensuite dans le bain d'émétique. On lave bien et on procède à la teinture dans un bain de rouge ou de violet d'aniline, rendu légèrement acide et qu'on chauffe graduellement et lentement jusqu'à l'ébullition qu'il faut entretenir pendant environ 20 minutes.

Si après lavage, les fonds blancs sont encore légèrement colorés, on les blanchit par un passage au chlorure de chaux faible suivi d'un passage au savon.

Procédé de M. Brooks (1).

Ce procédé a pour but d'imprimer sur la toile des mordants qui, après avoir été teints en couleurs garancées, puissent attirer encore des couleurs d'aniline, lesquelles, se superposant sur les laques de garance, leur donnent plus de vivacité et de brillant.

Il consiste en principe dans l'addition aux mordants ordinaires de garance, d'un mélange de tannin et d'acétate d'étain. On fixe les mordants, soit par l'aérage, soit par le vaporisage.

On passe en arséniate, phosphate ou silicate de soude, ou en bouse de vache : on teint en garance, garancine, ou mieux encore en alizarine; pour obtenir de prime-abord déjà des nuances assez pures, on avive, et finalement on teint de nouveau dans un bain de couleur d'aniline. On blanchit les fonds à la manière ordinaire.

(1) *London Journal of Arts*. Novembre 1861, p. 284.

Une modification de ce procédé consiste à imprimer les mordants ordinaires, additionnés d'acétate d'étain, qu'on soumet à l'aérage, qu'on passe en arséniate ou silicate alcalin à 80° C., qu'on lave et qu'on bouse ensuite. Dans la cuve à teinture remplie d'eau, on dissout du tannin (environ 30 grammes par pièce de 26 mètres, pour dessins ordinaires), on chauffe à 50° C. pendant 30 minutes; on ajoute ensuite la garancine ou l'alizarine, et on élève graduellement la température pour arriver dans l'espace d'une heure à l'ébullition, qu'on entretient pendant 20 minutes. On lave à l'eau à plusieurs reprises, et on teint de nouveau dans un bain de couleur d'aniline pendant une heure, en allant jusqu'à l'ébullition. On lave, on blanchit les fonds, et on lave de nouveau.

Dans une autre variante du procédé, l'auteur vaporise les mordants et les fixe ensuite par un passage en sel d'antimoine, avant de procéder aux deux teintures en garance et en couleur d'aniline.

TEINTURE DU COTON AVEC LES COULEURS DÉRIVÉES DU GOUDRON DE HOUILLE.

Extrait de la leçon de M. Perkin (1), faite le 16 mai 1861 à la Société chimique de Londres.

« Dans les premiers temps de l'application industrielle des violets d'aniline, on éprouva de grandes difficultés pour teindre le coton de manière à obtenir des couleurs pouvant résister à l'action du savon. A la vérité, le violet d'aniline est absorbé, jusqu'à un certain point, par la fibre végétale, et l'on peut obtenir de très-belles nuances en passant tout simplement la toile dans la solution aqueuse de la matière colorante; mais une pareille teinture ne résiste nullement à l'action de l'eau de savon. M. Perkin essaya l'emploi de mordants d'étain, d'alumine, etc., mais sans résultats satisfaisants.

« En 1857, M. Puller de Perth et M. Perkin trouvèrent, simultanément, un procédé au moyen duquel le violet

(1) *Chemical News*. 1861, n° 79, p. 346.

d'aniline pouvait être fixé sur fibres végétales, de manière à résister à l'action du savon.

« Ce procédé est basé sur la formation d'une combinaison de matière colorante, de tannin et d'une base métallique sur la fibre textile. A cet effet, on plonge la toile, pendant une à deux heures, dans une décoction de sumac, de noix de galle ou de toute autre substance riche en tannin ; on la passe ensuite dans une solution faible de stannate de soude, et on l'y manœuvre pendant environ une heure ; on exprime, on fait passer dans une solution acide faible et on rince dans de l'eau pure. Le coton, ainsi préparé, présente une coloration jaune pâle, et possède maintenant la faculté de se combiner assez intimement avec le violet d'aniline dans l'opération de la teinture.

« Le procédé précédent est susceptible de modifications : Par exemple, le stannate de soude peut être appliqué sur le coton avant le tannin, et l'on peut employer de l'alun au lieu et place du stannate de soude.

« Pour teindre le coton, ainsi préparé, avec du violet d'aniline, il suffit de le manœuvrer dans une solution acidulée de la matière colorante ; il absorbe cette dernière d'une manière si complète que le bain de teinture devient tout à fait incolore. On a trouvé que le coton, ainsi préparé, peut être teint avec toutes les matières colorantes qui forment des composés insolubles avec le tannin, comme, par exemple, la roséine, la violine, la fuchsine, l'azaléine, etc.

« Le coton peut aussi acquérir la propriété de se teindre en une couleur assez belle et assez solide en le mordançant avec un sel de plomb basique, et le manœuvrant ensuite dans un bain de savon, tenant en dissolution du violet d'aniline. On peut aussi faire usage de coton huilé, tel qu'il est employé pour la teinture en rouge d'Andrinople. Du coton simplement huilé et mordancé préalablement avec de l'alun et de la noix de galle, se combine aussi assez facilement avec le violet d'aniline ; mais le coton, ainsi préparé, présentant une coloration jaunâtre, cette dernière réagit d'une manière fâcheuse sur la pureté de la nuance du violet.

« Le coton est quelquefois foulardé en albumine, qu'on coagule par le vaporisage, et acquiert ainsi la propriété de se teindre dans un bain de violet d'aniline. La violine, la roséine, la fuchsine, l'azaléine, les bleu et violet de chinoline, se comportent comme le violet d'aniline en présence des fibres végétales. L'acide nitropicrique et l'acide rosolique ne se prêtent pas facilement à la teinture du coton. »

TEINTURE ET IMPRESSION EN ROUGE ET VIOLET, DEPOUILLY FRÈRES.

Instructions de MM. Depouilly *frères et Cie* (1859-1860-1861).

Teinture du coton en rouge ou en *violet*. — « Teindre dans des bains faibles et chauds le coton préalablement préparé de l'une des manières suivantes :

« 1° Coton préparé à l'albumine.

« 2° Coton préparé pour rouge turc. — Ce procédé donne les plus belles nuances.

« 3° Coton mordancé, en le laissant séjourner deux à trois heures dans une solution froide de sumac bien limpide préparée à chaud, puis tordre ou essorer et plonger dans une solution de stannate de soude, ensuite bien laver.

« Nota. — Il est plus sûr de préparer soi-même le stannate de soude en précipitant l'acide stannique de l'oxymuriate d'étain par l'ammoniaque liquide, laver le précipité à l'eau et le redissoudre dans aussi peu de soude caustique que possible. »

Impression sur coton en rouge. — « Couper d'eau l'aniléine liquide (à 15 fr.), jusqu'à la nuance voulue, épaissir à l'albumine, imprimer, fixer et laver.

« On peut également, surtout pour les nuances claires, employer l'aniléine rouge au sable, épuiser par l'eau chaude. »

Impression sur coton en violet.— « Les moyens employés pour l'impression sont à peu de chose près les mêmes que pour la teinture :

« 1° On épaissit, à l'albumine, soit le violet liquide, soit une solution du violet pur dans le méthylène, ou enfin une solution du violet pur dans l'eau acidulée par l'acide acétique ; ce dernier moyen donne des nuances moins foncées, mais il a l'avantage de ne pas faire coaguler l'albumine. Du reste, pour éviter cette coagulation de l'albumine par les solutions alcooliques, il suffit, avant d'épaissir les solutions, d'en chasser une partie de l'alcool par l'évaporation. Dans tous les cas, la couleur faite, on imprime et on vaporise.

« 2° On emploie les tannins, soit seuls, soit combinés à une base métallique, et on s'en sert, soit comme mordants de teinture, soit comme couleurs d'application en les mélangeant à une solution de violet. »

Impression par teinture sur coton. — « Imprimer l'albumine seule ou additionnée de bleu d'outremer, coaguler l'albumine par la vapeur ou l'eau bouillante, puis teindre l'étoffe dans des bains faibles et chauds, de violet ou de rouge. »

Teinture des tissus chaîne-coton. — « Teindre la laine à chaud par les moyens indiqués, laver, puis teindre le coton à froid, au foulard ou dans une cuve, dans un bain rouge ou violet dont la force est indiquée par la hauteur de la nuance de la laine, sécher vivement ou au tambour chaud, sans laver.

« On peut encore teindre les chaînes coton, en mordançant le tissu par le moyen indiqué pour le coton au sumac et stannate de soude, teignant ensuite le tout dans un seul bain bouillant, et laver. »

EMPLOI DE LA FUCHSINE EN CRISTAUX.

Indications données par MM. RENARD *frères et* FRANC, *de Lyon.* — 1862-1863.

(Voir la préparation de la dissolution aqueuse, acétique ou alcoolique à l'emploi du même produit sur *Soie et Laine*, page 391.)

Teinture sur coton.— « Mordancer les cotons aux deux huiles tournantes, et teindre.

« On peut encore teindre sur coton, en employant le tannin et l'oxymuriate d'étain. — On prend le coton, on le mordance à l'oxymuriate d'étain, on laisse légèrement sécher ; on le trempe dans une dissolution de tannin et on teint.

« Dissoudre de la caséine dans le moins d'ammoniaque possible, passer le coton dans la liqueur, sécher. Passer ensuite dans une solution de tannin acidulée d'acide chlorhydrique. Il reste sur le tissu une combinaison de tannin et de caséine qui fixe très-bien la matière colorante. »

EMPLOI DU BLEU DE LYON ET DU VIOLET IMPÉRIAL.

(Même source.)

Teinture sur coton.— « Employer les mêmes mordants pour le bleu que pour teindre en fuchsine.

« Mêmes opérations pour le violet que pour teindre avec la fuschine. — Employer surtout les deux huiles tournantes. »

TEINTURE DES TISSUS DE LIN ET DE COTON EN COULEURS D'ANILINE.

Par M. R. Böttger (1).

Les tissus de lin et de coton ont, comme on le sait, besoin d'être imprégnés d'un mordant avant de les soumettre au bain de couleur ordinaire. Parmi tous les mordants qui ont été proposés jusqu'à ce jour, une dissolution de tannin dans l'alcool est celui qui, d'après les expériences de M. Böttger, remplit le plus parfaitement le but, et il suffit, pour cela, tout simplement d'en imprégner le tissu avant la teinture.

Le papier ordinaire se colore de la manière la plus brillante quand on l'a préalablement enduit d'une couche mince de blanc d'œuf; le papier albuminé des photographes se prête, par exemple, très-bien à cet emploi.

(1) *Le Technologiste.* Juin 1866.

Le papier-parchemin végétal se comporte avec les couleurs d'aniline comme la soie et la laine, et par conséquent, ainsi que M. Jacobsen l'avait déjà observé, il se colore directement et sans mordant avec ces couleurs.

EMPLOI DU VIOLET D'ANILINE PRÉPARÉ POUR L'IMPRESSION SUR COTON ET SUR TISSUS CHAÎNE-COTON.

On ne peut prendre pour ce violet, qui s'applique sur les tissus, *sans albumine*, d'autre épaississant que l'eau de gomme adragante.

Violet liquide..	1 partie.
Eau de gomme adragante.	4 —

donnent une nuanee d'intensité moyenne.

Avant d'incorporer le violet à la gomme adragante, il faut ajouter à cette dernière 5 gr. d'acide oxalique par litre.

Toute l'eau de gomme adragante employée à faire les coupures doit contenir *par litre* les 5 gr. d'acide oxalique, afin d'avoir des nuances bien unies.

Quand le mélange est fait, il faut passer la couleur par un calicot, comme cela se fait en général pour les couleurs à l'albumine. Cette précaution est ici indispensable.

Le tissu imprimé doit être soumis à un vaporisage à une faible pression pendant 1/2 heure. — On lave alors et on sèche. — La couleur ainsi fixée est très-solide au savon.

IMPRESSION SUR CALICOT AVEC LES COULEURS DÉRIVÉES DU GOUDRON.

Extrait de la Leçon de M. PERKIN (1), *faite le* 16 *mai* 1861, *à la Société chimique de Londres.*

« Le procédé généralement employé pour l'impression avec ces matières colorantes, consiste à les mélanger avec des solutions épaisses d'albumine ou de lactarine, à imprimer ce mélange et à fixer les couleurs par le vaporisage.

« M. Perkin et M. Gray, l'habile directeur de la fabri-

(1) *Loc. cit.*

que de toile peinte de Dalmonach, près de Glascow, avaient d'abord employé le procédé suivant : On provoque la formation d'un sel basique de plomb ou même d'oxyde de plomb, sur les parties de la toile qui doivent être colorées, et on teint dans de l'eau de savon tenant en dissolution la matière colorante. Cette dernière ne se dépose que sur les parties mordancées de la toile, parce que la fibre végétale pure ne se teint pas dans un bain de savon. Ce procédé avait été inventé en vue du violet d'aniline, parce que, à cette époque, on ne connaissait pas d'autre couleur dérivée du goudron.

« Les couleurs ainsi produites sont assez pures; mais ce procédé présente des inconvénients qui l'ont fait abandonner. Dans ces derniers temps, la méthode décrite pour teindre le coton préparé au tannin a été également employée pour impression sur calicot. Elle consiste à imprimer du tannin sur du calicot mordancé en stannate de soude, et à teindre ensuite dans une solution aqueuse, chaude et légèrement acidulée de matière colorante. De cette manière, les parties de la toile recouvertes de combinaison de tannin et d'acide stannique acquièrent seules une coloration intense, tandis que les parties non mordancées se colorent seulement d'une teinte très-faible. Les blancs sont rétablis dans leur pureté primitive, d'après les procédés généralement connus.

« Cette méthode d'application est susceptible de diverses variations. On peut, par exemple, imprimer une combinaison de tannin et de matière colorante sur la toile stannée ou aluminée, au lieu d'imprimer du tannin pur et fixer le tout par le vaporisage. »

EMPLOI DE LA COLLE ALBUMINOÏDE DE MM. HANON FILS ET Cie, — POUR L'IMPRESSION AU ROULEAU DU ROUGE ET DU VIOLET D'ANILINE. (*Voir aux mordants et épaississants organiques.*)

On prend :

Eau.	2 litres
Farine..	500 gram.

puis on y ajoute la matière colorante dissoute dans 1 partie de l'acide acétique entrant dans la dissolution de colle (c'est-à-dire que, s'il faut 4/8 et 1/16 de litre d'acide acétique à 7° pour 6 litres de pâte colle et farine, on en prendra soit 1/16, soit 1/8, pour dissoudre la matière colorante), on met alors cette dissolution avec la farine et on fait cuire le tout ensemble. — On ajoute, à froid, le reste de l'acide acétique et 4 litres du mordant n° 1, puis le mélange bien opéré, on passe au tamis.

Pour *l'impression à la perrotine*, on augmente la proportion d'acide acétique.

Ainsi, si on met pour 6 litres de couleur 4/8 et 1/16 de litre acide acétique, on en mettra pour la perrotine 6/8 de litre. Pour le reste de la composition de la couleur, on opérera de la même manière que pour le rouleau; l'acide acétique change seul.

Autre formule pour l'impression au rouleau. — Pour le rouge et le violet, on prendra :

7 litres mordant (n° 1);
3 litres épaississant (n° 2);
1 litre dissolution *alcoolique* ou *acétique* de fuchsine quelconque, car, plus elle sera foncée et belle, et plus foncée et belle sera la nuance.

Pour le *gris d'aniline*, c'est un mélange de carmin d'indigo et de violet d'aniline.

On met peu à peu le carmin d'indigo, délayé dans l'eau, dans la pâte préparée avec l'acide acétique, et on y joint ensuite le violet, délayé dans un peu d'acide acétique à 7°; enfin on passe au tamis.

EMPLOI DE LA LUCINE *de MM. André et fils.*

« La lucine fixe les couleurs solubles qui ne se fixent pas sur la fibre de coton naturelle, et qui adhèrent à cette fibre, quand elle a été préalablement animalisée, comme *l'aniléine* et *la fuchsine*.

« L'épaississant peut être imprimé seul sur l'étoffe. — Celle-ci est vaporisée, et après cette opération la fibre

est susceptible de retenir aussi bien que la soie, les couleurs solubles, l'aniléine et la fuchsine en solution. »

La couleur est délayée dans 1/10 du poids du dissolvant B, puis versée dans l'épaississant, — le tout bien délayé et passé au tamis.

IMPRESSION SUR CALICOT DES VIOLETS DE M. KOPP, PAR L'EMPOIS ACÉTIQUE.

Nous avons indiqué (livre 6, chapitre IV, t. II, p. 50) le mode de préparation des violets de M. Kopp (action de l'esprit de bois sur le tannate de rosaniline).

Ces violets présentent pour l'impression sur calicot des conditions très-favorables, puisqu'ils dispensent de l'usage de l'albumine et de tout autre mordant organique. En effet, on n'a qu'à les dissoudre dans l'acide acétique épaissi à la gomme adragante, à la gomme du Sénégal ou même à l'amidon. (L'empois acétique se prépare exactement comme l'empois ordinaire; seulement, au lieu d'eau, on emploie l'acide acétique du commerce.)

On imprime et on fait sécher. La couleur se trouve parfaitement fixée, même sans vaporisage, qui, du reste, ne nuit pas. On termine par un dégorgeage et lavage à l'eau froide.

4° Procédés mixtes.

TEINTURE EN COULEURS DÉRIVÉES DE L'ANILINE

Procédé de M. C.-H.-G. WILLIAMS (1).

On peut employer, dans la teinture des tissus et des fils, le précipité brut qu'on obtient par l'addition de l'acide chromique, du bichromate de potasse, ou autre chromate, ou encore du permanganate de potasse ou de soude, à l'aniline, la toluidine, la xylidine ou la cumidine.

En se servant de ce précipité brut ou à l'état impur, on rend inutiles les procédés longs et dispendieux em-

(1) *Le Technologiste.* Juin 1860.

ployés pour la purification des précipités. A cet effet, on traite ces précipités de la manière suivante :

Après que le précipité a été formé à la manière ordinaire, on le jette sur un filtre et on le lave jusqu'à ce que l'eau coule incolore ; puis, pendant qu'il est encore à l'état humide, on le délaie de nouveau dans l'eau pour former un bain de teinture, ou bien, si on le laisse sécher, on le broie avec un peu d'eau bouillante pour en former une pâte, ou bien enfin, la poudre sèche peut être rendue soluble dans l'eau en l'humectant avec quelques gouttes d'alcool, d'huile de pommes de terre, d'acide sulfurique ou d'ammoniaque.

Pour préparer le bain de teinture, on n'emploie juste que la quantité d'eau suffisante pour immerger le tissu ou le fil qu'on veut teindre et permettre qu'on le tourne dans ce bain.

La quantité de matière colorante à introduire dans ce bain dépend de la nature du tissu qu'on veut teindre et de la nuance qu'il s'agit d'obtenir ; comme règle, on dira qu'il convient d'employer environ 25 fois autant de précipité brut qu'on aurait employé de la couleur purifiée.

Le travail de la teinture s'exécute à la manière ordinaire, et on tourne les objets constamment dans le bain jusqu'à ce qu'ils aient enlevé à celui-ci toute la couleur qu'il peut leur céder.

C'est ce dont on s'assure au mieux au moyen d'échantillons qu'on lève de temps à autre, lorsque l'opération approche de son terme, et qu'on rince dans une solution étendue de savon jusqu'à ce que la couleur prenne de l'éclat. Lorsqu'on observe que ces échantillons n'absorbent plus de couleur, on relève, parce que la nuance rougit quand on prolonge l'opération.

Au sortir du bain, les tissus ou les fils d'une couleur noirâtre sont introduits immédiatement dans une solution faible de savon doux, environ 6 à 7 grammes par litre d'eau. On maintient cette solution à une température d'environ 20 à 22° C., et on y tourne les articles jusqu'à ce qu'on les ait à peu près purgés complétement de toute impureté noirâtre; on les transporte alors dans

une nouvelle eau de savon, et on les y laisse jusqu'à ce que la nuance soit pure et parfaitement brillante, seulement, il ne faut pas aller au-delà, parce que le savon enlèverait une portion de la couleur. Si on présume, par la couleur que prend l'eau de savon, que cet effet a lieu, on enlève immédiatement.

Du reste, une solution faible de savon n'enlève pas de quantité appréciable de couleur jusqu'à ce qu'il y ait élimination de toute l'impureté noirâtre.

Dans quelques cas, on mordance les fils ou les tissus avant la teinture, comme quand on emploie la matière colorante purifiée.

MODE DE FIXATION DES COULEURS DÉRIVÉES DE L'ANILINE ET AUTRES BASES.

Par MM. J. *et* T.-P. MILLER (1), *imprimeurs sur étoffes.*

« On prépare une solution de noix de galles dans l'acide acétique, en faisant digérer 500 grammes de galles dans $4^{lit}.50$ d'acide acétique, marquant 8° à l'hydromètre de Twaddle. Au bout du temps nécessaire pour opérer cette digestion, on décante la solution claire qu'on conserve pour l'usage. On prend une certaine quantité de cette solution qu'on étend d'eau, suivant l'intensité de la nuance qu'on veut donner au tissu, qu'on passe à travers cette solution et fait sécher avant d'imprimer.

« On peut remplacer la liqueur acétique de galles par une solution d'acide tannique ou un mélange de cette liqueur et de cette dernière solution.

Pour préparer la matière colorante, on s'y prend ainsi qu'il suit :

« On prépare une solution que nous appelons *tartro-acétate de stannate de soude ou de potasse*, en traitant les stannates de soude ou de potasse par l'acide tartrique et ajoutant un léger excès d'acide acétique. Dans cette solution, on mélange une quantité de matière colorante empruntée à l'aniline ou aux autres bases analogues, suf-

(1) *Le Technologiste* de juin 1862.

fisante pour produire la nuance désirée, et à la couleur ainsi préparée, on ajoute la quantité de gomme, d'amidon ou autre épaississant nécessaire pour lui donner la densité requise. Les tissus préparés avec les solutions gallique ou tannique, comme il a été dit, sont imprimés à la manière ordinaire avec les solutions colorantes au tartroacétate de stannate de soude ou de potasse.

Les tissus imprimés sont vaporisés à la manière ordinaire pour fixer la couleur, et cette opération complète le procédé.

On peut remplacer le tartroacétate de stannate de soude ou de potasse par d'autres sels doubles des mêmes alcalis avec d'autres acides ou un citrate des mêmes stannates et les mélanger de même à la couleur.

« Voici encore un autre mode de traitement pour les mêmes couleurs.

Les tissus sont passés dans une solution de savon faite avec 50 grammes de savon par litre d'eau, puis traités par un bain d'acide sulfurique étendu et séchés. On prépare la couleur comme on va l'expliquer :

« On fait une solution d'acétate de plomb, en dissolvant 80 grammes de cet acétate par litre d'eau, plus ou moins, suivant la quantité de matière colorante qu'on veut ajouter. Cette matière est mélangée à la solution acétique, à laquelle on donne de la consistance avec la gomme, l'amidon, etc., en opérant le mélange avant ou après qu'on a épaissi.

« Ainsi préparée, la couleur est imprimée à la manière ordinaire sur les tissus, qu'on expose enfin à l'action de la vapeur.

« L'acétate de plomb peut être remplacé par d'autres sels de plomb combinés à d'autres acides, et dans la préparation des tissus, le savon par des matières oléagineuses ou grasses combinées à un alcali ou à un carbonate alcalin ; enfin, tout acide ou sel qui décompose l'alcali ou le carbonate peut être substitué à l'acide sulfurique.

« On peut aussi ne donner la préparation aux tissus qu'après l'impression et le vaporisage.

BLEU D'ANILINE SUR SOIE, LAINE ET COTON (1).

Le bleu d'aniline se trouve actuellement dans le commerce, en cristaux d'un éclat métallique qui produit une très-belle teinture sur la soie et la laine, mais d'une application plus difficile sur le coton. Ces couleurs sont solides, et plus bleues que celles que fournit le *bleu de chinoline*. La matière n'est pas soluble dans l'eau et il faut la dissoudre d'abord dans l'alcool de 90 à 95° C.

La soie est mordancée avec l'alun et le tartrate de potasse, puis teinte dans le bleu d'aniline à la température de 50 à 60° C.

Quelques teinturiers se contentent de laver la soie dans un bain faible de soude ou de savon, puis de teindre directement, mais on ne peut pas approuver ce procédé, parce que l'union de la matière colorante avec la fibre n'a pas assez de fixité.

Pour teindre le coton en bleu d'aniline, il faut mordancer fortement. On passe d'abord par un bain de soude, puis on mordance dans de l'aluminate de soude pendant environ 3 heures, et enfin, on introduit dans une solution de sel ammoniac pour mettre l'alumine en liberté. Après deux heures de séjour dans cette solution, on peut procéder à la teinture ordinaire.

Quand on veut produire un bleu solide sans reflet rougeâtre sur la laine, on fera bien de faire digérer la matière colorante dans l'alcool très-faible, filtrer, puis dissoudre le résidu dans l'alcool concentré ; c'est cette solution qui fournit une teinture en bleu pur. La décoction d'alun, tartre et chlorure d'étain, dont on faisait jadis un si fréquent usage comme mordant, est aujourd'hui remplacée par l'alun et le tartre. On calcule qu'il faut par kilogramme de laine 190 grammes d'alun et 16 grammes de tartre purifié. Le bain de teinture se donne à 75° C.

(1) *Le Technologiste*, Avril 1864.

CHROMO-ANILINE.

Procédé de M. Thuillier, *teinturier à Rouen.*

(Brevet du 31 mai 1864. — N° 63,145).

M. Thuillier entend par *chromo-aniline,* la préparation qu'il fait subir aux couleurs d'aniline pour les rendre propres à l'impression.

Pour atteindre ce but, il fait dissoudre simultanément, et à l'aide de la chaleur, dans de l'alcool, la couleur d'aniline qu'il veut employer, et du copal tendre dont on se sert communément dans la fabrication des vernis, puis, la dissolution étant complète, il y ajoute du vernis copal à l'huile de lin, dit vernis gras, en continuant de chauffer jusqu'à ce que la presque totalité de l'alcool soit volatilisé.

La solution épaisse et colorée qui reste est employée telle pour enduire les planches destinées à l'impression.

Le reste du travail se pratique comme à l'ordinaire.

Brevet de M. Dessales, *de Tarare, du* 20 *avril* 1865. N° 66,989.

Impression bon teint sur deux genres d'étoffes.

Fuchsine, 30 gr. par litre d'alcool, — il épaissit avec de la gomme.

Mordant pour étoffes de coton. — Sulfate d'alumine à 7° suivi d'un vaporisage.

Brevet de M. Boboeuf, *du* 15 *juillet* 1865. — 68,079.

Production directe de la couleur sur l'étoffe préalablement mordancée ou enduite d'un sel d'aniline, et ensuite plongée dans un bain soit d'un mordant, soit d'un sel d'aniline.

Voilà au moins deux procédés brevetés, desquels certains experts auraient pu dire : *qu'ils étaient tout à fait nouveaux industriellement !*

APPLICATION DU ROUGE D'ANILINE A LA TEINTURE PAR IMPRESSION DES COUVERTURES EN BOURRE DE SOIE, CHAINE-COTON.

Procédé de MM. PRADÈRE (Barthélemy) *et* PRADÈRE (Joseph), *à Lyon.*

(Brevet du 10 novembre 1862. — N° 56,204).

Ce procédé a pour objet le remplacement du rouge de Fernambouc au sel d'étain, par la solution aqueuse de rouge fuchsine.

Les inventeurs obtiennent un rouge magnifique et un apprêt excellent.

FIXATION DE LA TEINTURE BLEUE SUR LE FIL, PAR L'EMPLOI DE LA FUCHSINE DES SIEURS RENARD FRÈRES ET FRANC, DE LYON. — ET TISSAGE DU FIL AINSI TEINT EN BLEU, EN TOILE UNIE, SANS ALTÉRATION DE L'ÉCLAT ET DE LA SOLIDITÉ DE LA COULEUR.

Procédé de M. ROQUET, *à Cholet* (*Maine et Loire*).

(Brevet du 20 septembre 1864. — N° 64,491).

M. Roquet teint les fils en une « belle couleur bleue, » en les trempant dans le bain suivant :

Eau pluviale	1000 litres
Indigo.	4 kilog.
Garance.	4
Potasse perlasse.	11
Gomme arabique.	500 gram.
Fuchsine.	100

Le mélange de ces matières est rendu homogène,— et sous l'influence d'une chaleur modérée est soumis à la fermentation.

Lorsque la fermentation est assez avancée, on trempe les fils qui se teignent « en une belle couleur bleue. »

CHAPITRE II.

SOLUBILISATION DES COULEURS DITES D'ANILINE (BLEUES ET VIOLETTES PRINCIPALEMENT).

Nous avons vu dans les livres VI, VIII et IX, que la plupart des couleurs dont il est question dans ces livres sont peu ou point solubles dans l'eau, surtout les violets et les bleus d'aniline.

Dans le chapitre précédent, nous venons de voir que pour l'application de ces couleurs on est obligé d'avoir recours à des dissolvants spéciaux, soit pour monter les bains de teinture, soit pour préparer les couleurs d'impression. Ceux qu'on emploie le plus souvent sont l'alcool, l'esprit de bois, l'alcool méthylé, l'acide acétique.

Tous ces dissolvants, vu la quantité qu'on est obligé d'employer, sont très-coûteux ; on a donc dû chercher soit à en diminuer la quantité dans l'emploi, soit mieux, à les supprimer.

Divers moyens ont été proposés.

1° Le premier consiste à modifier chimiquement les couleurs (bleues et violettes surtout), par l'action soit de l'acide sulfurique concentré, soit par l'action des alcalis.

L'action des acides a donné lieu aux procédés de MM. Lachmann et Bruninger (tome I, p. 473), de M. Max-Vogel (tome I, page 475), de M. Clavel (tome II, page 52), de M. Monnet, de Lyon (tome II, page 58).

L'action des alcalis a donné naissance à l'isolement de la base, des violets et bleus d'aniline, et la formation de sels solubles par la saturation de cette base avec un acide. (*Mauvéine* de Perkin et *Bleuine* de Gilbée.)

L'action des alcalis sur le violet Hofmann a donné aussi naissance au procédé de M. Duprey (tome II, page 54).

2° Le second moyen consiste à remplacer l'alcool, etc., par des émulsions végétales ou par des solutions émul-

sives de produits spéciaux, solutions infiniment moins coûteuses que l'alcool.

Ces moyens ont donné naissance aux procédés de M. Gaultier de Claubry et de MM. Lailler et Dumesnil, de Rouen.

PROCÉDÉ POUR RENDRE LES COULEURS D'ANILINE SOLUBLES DANS L'EAU.

Procédé de M. GAULTIER DE CLAUBRY.

(Brevet d'invention du 19 août 1864. — N° 64,128. — Première addition du 22 novembre 1864. — Deuxième addition du 7 décembre 1864. — Troisième addition du 19 décembre 1864.

D'après M. Gaultier de Claubry, un grand nombre de substances donnent à l'eau la propriété de dissoudre les couleurs qui jusqu'ici n'avaient pu l'être que par l'alcool (1).

Dans le brevet principal, M. Gaultier de Claubry indique l'emploi des ingrédients suivants : le glucose, la graine de lin, la racine de guimauve, l'écorce de panama (*quillaya saponaria*), la saponaire d'Égypte (*gypsophila strutium*), la saponaire officinale, la glycérine, le savon et en particulier celui d'amandes.

Dans la troisième addition, l'auteur ajoute à ces matières, les gelées de diverses fécules et des différents lichens et fucus, en particulier du *fucus crispus*, la gélatine et les gelées animales, la dextrine. Toutes ces substances ont pour caractère commun d'épaissir l'eau et de la faire mousser.

La dissolution des produits colorants est, dit l'auteur, facilement obtenue en versant sur leur poudre les disso-

(1) Avant M. Gaultier de Claubry, vers la fin de 1863, un chimiste d'une importante maison de produits chimiques de Paris, M. Hélaine (P.-A.) avait essayé l'extrait alcoolique de saponaire pour dissoudre les couleurs d'aniline. Ce procédé fut essayé sur une échelle pratique par M. Briffaut, teinturier d'une habileté notoire, et les résultats furent très-satisfaisants. Malheureusement, un résidu de 20 pour 100 restait toujours sans être dissous. — Cette insuffisance dans le procédé fut la cause qui le fit abandonner par M. Hélaine.

lutions bouillantes d'une des substances ci-dessus (particulièrement du bois de panama ou de la saponaire d'Égypte qui donnent les meilleurs résultats), agitant, décantant, et s'il reste une partie indissoute, recommençant l'opération sur cette partie.

La dissolution de la couleur est favorisée par l'addition d'une petite quantité d'alcool.

Dans la première addition, M. Gaultier de Claubry se réserve de préparer d'abord des extraits aqueux des produits ci-dessus indiqués, et de mélanger ces extraits au moment de l'ébullition avec les couleurs d'aniline.

Dans la troisième addition, M. Gaultier de Claubry se réserve le droit de teindre dans des bains faits avec des extraits des produits ci-dessus indiqués.

M. Gaultier de Claubry a, dit-on, cédé l'exploitation de ses procédés à la maison Coez, de Saint-Denis. Nous ignorons si ces procédés ont reçu la sanction d'une grande pratique industrielle et sont encore exploités. Nous ne le croyons pas.

AUTRE DISSOLVANT DES COULEURS D'ANILINE.

Procédé de MM. Lailler (1) *et* Dumesnil (2).

Communiqué à la Société libre d'émulation de la Seine-Inférieure, à Rouen, dans la séance du 7 juin 1865.

Aux divers ingrédients employés par M. Gaultier de Claubry pour rendre l'eau susceptible de dissoudre les couleurs insolubles d'aniline, MM. Lailler et Dumesnil proposent d'ajouter comme succédané, la racine de luzerne.

En effet, cette racine, comme la saponaire, a la propriété de rendre l'eau mousseuse.

MM. Lailler et Dumesnil formulent ainsi les quantités à employer et le mode d'opérer :

(1) M. Lailler, pharmacien de l'asile de Quatre-Mares, près Rouen.

(2) M. Dumesnil, ex-président de la Société libre d'émulation de la Seine-Inférieure.

1° Racines récentes de luzerne contusées et hachées.	250 gram.
Eau quantité suffisante pour obtenir, après 2 heures d'ébullition, une décoction pesant.. . .	1 kilogr.
2° Couleur d'aniline.	10 centig.
Décoction ci-dessus bouillante. . .	200 gram.

On triture la couleur avec 100 gr. de la décoction bouillante, on laisse en repos pendant quelques minutes, on décante, on triture de nouveau la partie indissoute avec les 100 gr. restant de la décoction et on mêle les deux solutions.

La décoction de racines de luzerne offre une réaction légèrement acide; elle peut se conserver deux jours à la température ordinaire avant de subir de fermentation.

La dessiccation et l'âge de la racine de luzerne ne lui retirent pas ses propriétés émulsives.

A la suite de cette communication, une commission fut nommée pour examiner le procédé de MM. Lailler et Dumesnil.

Voici les conclusions du rapport fait au nom de ladite commission, par M. Hébert, de Rouen.

Les résultats de teinture de laine faite avec une décoction de luzerne, du bleu et du violet d'aniline, comparativement avec une dissolution alcoolique de mêmes quantités de ces couleurs, ont été les suivants :

BLEU.	VIOLET.
Décoction de luzerne. — Bleu très-faible et sans éclat.	*Décoction de luzerne.* — Teinte terne et très-peu foncée.
Alcool. — Teinte très-foncée.	*Alcool.*— Teinte trop foncée pour les usages ordinaires.

En somme, la Commission est d'avis que les procédés proposés par MM. Lailler et Dumesnil ne sont pas, actuellement du moins, susceptibles de se prêter à une application industrielle.

3° Le troisième moyen, breveté en Angleterre et en France, par M. Léonhardt (1), de Manchester, consiste à mettre les couleurs d'aniline (surtout les bleus et les violets) dans un état de division extrême, et à les introduire dans cet état dans le bain du teinturier, sans le secours d'aucun dissolvant.

« Mon invention, dit M. Léonhardt, a pour objet une nouvelle manière de traiter les diverses couleurs d'aniline violettes et bleues manufacturières, préparées au moyen de la fuchsine pour les rendre bien propres à être employées dans la teinture et l'impression des tissus.

« Les couleurs d'aniline violettes et bleues mercantiles sèches ou humides qui sont préparées d'après le procédé ordinaire au moyen de la fuchsine, sont complétement dissoutes dans une quantité suffisante d'alcool concentré. C'est de cette solution que le colorant est précipité en état de division extrême. Cela se fait en faisant couler goutte à goutte la solution alcoolique du colorant dans une quantité suffisante d'eau froide, qui est rapidement agitée, ou bien en la faisant couler goutte à goutte dans une quantité suffisante d'une solution froide aqueuse de sel, ordinairement du sel commun (chlorure de sodium), ou bien en la faisant couler goutte à goutte dans une quantité d'eau froide alcaline pour extraire autant que possible l'acide contenu dans les colorants. Dans chacun des trois cas susdits, le liquide précipitant est fortement agité durant l'instillation.

« Ainsi, j'obtiens les colorants *extrêmement divisés*, c'est-à-dire propres à être dissous dans l'eau bouillante acidulée.

« La masse précipitée est recueillie sur un filtre et bien lavée, et le liquide filtré est soumis à la distillation pour en séparer l'alcool qui peut servir de nouveau. Cette masse précipitée est appropriée à l'usage, elle peut directement être employée dans la teinture et l'impression des tissus. »

« J'obtiens aussi cet état de division extrême en dis-

(1) Brevet français du 1er décembre 1864.
Patente anglaise du 6 décembre 1864.

solvant les couleurs d'aniline susdites dans l'aniline commerciale elle-même et en faisant couler goutte à goutte la solution limpide dans de l'eau froide dont le poids est vingt fois le poids de l'aniline employée à la dissolution, et à laquelle on ajoute 5/4 de l'acide chlorhydrique de 22° Baumé sur le poids de l'aniline employée, et en faisant agiter en même temps le liquide acidulé.

« Le précipité ainsi préparé est séparé du liquide par un filtre ou par un appareil centrifuge ; alors il est lavé et se prête à l'usage. Le liquide filtré est traité d'après la méthode connue pour en séparer l'aniline, mais je préfère le premier procédé.

« La production ainsi décrite et la transformation indiquée du violet et du bleu d'aniline en un précipité extrêmement divisé, de manière à ce que ces matières colorantes se prêtent à l'usage dans la teinture et l'impression des tissus sans un nouvel emploi de l'alcool, invention qui permet, dans le premier cas, de recouvrer l'alcool employé à la dissolution de ces colorants, dans le deuxième cas l'aniline employée à la dissolution, et la qualité du produit ainsi obtenu, tels sont les caractères qui distinguent mon invention. »

Nous avons appris que la société la « Fuchsine » en novembre 1866, a remis à l'essai à plusieurs établissements de teinture, des bleus et des violets préparés d'après les procédés de M. Léonhardt, et que les résultats de leur emploi, sans le concours de dissolvants, ont été d'une manière générale tout-à-fait défavorables.

Enfin, le quatrième moyen dû à l'initiative intelligente de MM. Rangod-Pechiney et Ach. Bulard (1), repose sur les observations suivantes, qui sont consignées dans le

(1) Ce moyen a été breveté en France sous le nom de M. Rangod-Péchiney seul, à la date du 30 novembre 1866.

Pour M. Rangod-Péchiney, voir tome I, page 84, son procédé de fabrication de l'acide arsénique.

Pour M. Bulard, voir tome II, pages 48 et 387, ses observations sur la propriété réductrice de certaines gommes employées dans l'impression comme matières épaississantes.

préambule même du brevet pris à la suite des recherches de ces deux chimistes.

Nouveau mode de préparation des couleurs d'aniline dites à l'alcool, en vue de les rendre propres à être employées sans le secours de dissolvant.

« Les couleurs d'aniline dites à l'alcool (violets et bleus), sont livrées au commerce sous forme de poudres sèches, noirâtres ou brunes, n'offrant à la vue aucune trace apparente des riches teintes qu'elles peuvent produire. Si le teinturier prend ces couleurs très-finement pulvérisées, et s'il les introduit dans le bain ordinaire acide, qu'il emploie pour ces sortes de teinture, ce ne sera, il est vrai, qu'à force de temps, ou en augmentant l'acidité de son bain, qu'il arrivera à fixer la matière colorante sur la fibre; mais enfin, *il obtiendra une teinture*, teinture qui pèchera par son défaut et d'intensité et de fraîcheur.

« Il y aura loin de cette teinture défectueuse et difficile à obtenir, à la teinture que le teinturier obtient, quand il détermine, comme c'est son mode d'opérer habituel, *dans son bain acide*, un précipité de ces couleurs qu'il a préalablement dissoutes dans l'alcool ou autre dissolvant analogue.

« Nous nous sommes donc posé comme but, de préparer économiquement les bleus et violets dans un état *identique à celui où ils se trouvent dans le bain du teinturier*. Nous avons donc dû examiner avec soin cet état, et sans être fixé sur la composition chimique des couleurs qui s'y trouvent, nous devons noter ici les remarques qui nous ont été fournies par cet examen :

« 1° Le précipité de couleurs qui s'est fait dans le bain acide du teinturier est tel qu'il semble constituer une vraie dissolution ; vu par transparence il possède la belle couleur du produit sans aucune apparence de ce fond opaque noirâtre ou brun que communique à l'eau le délayage, fait même avec le plus grand soin, des couleurs sèches du commerce.

« 2° Si l'on prend une petite quantité de ce bain coloré et si on la fait bouillir, le liquide coloré en beau bleu ou

en beau violet perd, dès que l'ébullition arrive, cette belle couleur, et la matière colorante se précipite sur les parois du vase où se fait l'ébullition, sous forme d'une poudre à peu près semblable au produit sec primitif.

« De là nous admettons que dans le bain du teinturier la couleur qui y est précipitée s'y trouve *à l'état hydraté*, et que l'ébullition la transforme en *produit anhydre*, le même, à la division près, que la matière sèche livrée actuellement au commerce, mais presque aussi réfractaire à l'emploi que cette dernière.

« Ce nom de *couleur hydratée* que nous donnons au précipité fait par le teinturier lui-même dans son bain acide est peut-être une dénomination fausse, chimiquement parlant. Cependant ce nom résulte exactement de l'explication qui précède, de la précipitation spéciale qui se forme dans le bain même soumis à l'ébullition. Mais de l'autre côté, en voyant qu'une dissolution de couleurs, une dissolution alcoolique par exemple, jetée dans de l'eau alcaline, y donne une couleur, remplissant presque les conditions de l'état que nous appelons *anhydre*, tandis que jetée dans de l'eau acide, il en résulte une couleur remplissant exactement les conditions de ce que nous appelons l'*hydratation*, il est permis de se poser la question de savoir s'il n'y a pas là une combinaison de la couleur même avec l'acide, comme il s'en fait dans la préparation de l'indigo à l'état de carmin soluble.

« Toujours est-il que nous croyons avoir suffisamment décrit cet état hydraté qui est l'état sous lequel la couleur se trouve dans le bain du teinturier, pour avoir bien déterminé le but que nous avons à atteindre et que nous obtenons chaque fois que nous précipitons des dissolutions de bleus ou de violets dans des conditions franchement acides. Nous arrivons toujours à cet état hydraté par la voie particulière suivante, qui est excessivement économique, et à laquelle, à ce titre, il nous semble que doit être donnée la préférence.

« Nous dissolvons *à froid* dans l'acide sulfurique à 66° les bleus et les violets, — 1 partie de couleur pour 6 à 12 parties d'acide sulfurique. — Cette dissolution ne doit

pas être faite sur des masses pour éviter une élévation de température ; autrement dit au lieu de dissoudre dans un seul grand vase 10 kilog. de couleur, il convient peut-être, c'est la pratique qui l'indiquera, de les dissoudre dans dix petits vases plongeant dans l'eau froide. On projette petit à petit dans la totalité de l'acide de chaque vase la couleur en poudre lui revenant, en ayant soin d'agiter le liquide. Il se forme toujours, et bien qu'on agite pour en empêcher la formation, quelques grumeaux. Quand toute la couleur a été introduite, on laisse la masse au repos en revenant l'agiter de temps en temps toutefois, et *dès que toute la matière est dissoute*, on jette cette dissolution dans une quantité d'eau suffisante pour déterminer la précipitation totale — de 15 à 20 fois le poids de l'acide.— Il convient d'agiter l'eau dans laquelle on précipite, et cela pour éviter l'accumulation en certains points d'une quantité sensible de la dissolution sulfurique, accumulation qui aurait pour effet de déterminer en ces points une forte élévation de température résultant de l'hydratation de l'acide sulfurique. Cette élévation de température, qui pourrait ainsi se manifester localement, pourrait donner lieu à la formation d'une petite quantité de couleur à l'état que nous avons appelé anhydre, et qui, nous le rappelons, se forme toutes les fois qu'on chauffe, même dans l'eau, la couleur hydratée.

« La matière grossière qui résulte de cette précipitation faite suivant les indications qui précèdent est séparée du liquide acide par décantation, recueillie sur un filtre et bien lavée à l'eau. Pour reconnaître si elle remplit bien les conditions voulues, il faut qu'en prenant une petite quantité de ce carmin bien lavé et le broyant, puis le diluant dans l'eau pure, il donne naissance à une dilution d'une couleur aussi pure et aussi franche que le serait la dissolution alcoolique de cette même couleur. Si cette dilution laisse voir par transparence un fond noir ou brun qui donne de l'opacité à la teinte bleue ou violette et la ternit, on en conclut que l'opération a été mal faite, soit qu'on ait fait une dissolution sulfurique incomplète ou trop concentrée en couleur, soit qu'on ait préci-

pité dans trop peu d'eau, soit qu'on ait laissé se former de la couleur anhydre par le fait de l'accumulation en certains points du précipitant, de quantités de dissolution sulfurique telles, qu'il y ait eu en ces points une élévation trop forte de température.

« Quand la couleur a été bien lavée on l'agite fortement pour détruire l'aggrégation qui s'est faite de ses diverses particules. On obtient ainsi facilement un carmin fin remplissant toutes les conditions des couleurs à l'état que nous avons appelé *hydraté* et propre à être employé par le teinturier aussi facilement que le précipité qu'il fait lui-même dans son bain acide.

« Dans le but d'empêcher la dessiccation et par conséquence la déshydratation partielle des carmins ainsi obtenus, il convient de mélanger intimement la couleur lavée avec de la glycérine.

« Les carmins ainsi obtenus sont applicables directement à la teinture et à l'impression. Dans ce dernier emploi la présence d'une quantité trop considérable de glycérine peut déterminer le coulage.

« Il va sans dire que la dissolution sulfurique à froid pourrait être mise par le teinturier directement dans son bain d'eau pure où elle apporterait et la couleur et l'acide dont il a besoin dans ces sortes de teinture. Si cette quantité d'acide ainsi amenée se trouvait trop forte, on pourrait mettre dans le bain une quantité de matière alcaline suffisante pour saturer cet excédant d'acide.

« Quant au liquide acide provenant de la préparation du carmin, sa valeur est trop minime pour qu'on puisse songer à en retirer l'acide sulfurique par les moyens ordinaires, tels que la concentration. Cependant on pourrait utiliser ces eaux-acides pour en faire du sulfate de fer ou pour tout autre usage connu. Ces eaux acides provenant de bleus-rouges ou de violets retiennent toujours en dissolution une quantité, très-minime il est vrai, de matière rouge violacée. S'il y avait intérêt à recueillir cette couleur rouge, on saturerait cette eau acide par une matière alcaline, le sel de soude, par exemple, ou bien encore par le carbonate de chaux. Dans le premier cas, le

liquide devenu alcalin serait filtré après en avoir rejeté la plus grande partie par décantation ; dans le second cas, la matière rouge serait séparée, ce qui est facile, par lévigation du précipité de sulfate de chaux.

« En résumé, nous revendiquons le droit de préparer et de livrer au commerce les couleurs d'aniline ou de ses analogues à l'état que nous avons décrit dans le présent brevet et que nous appelons *hydraté ;* modification qui est obtenu entre autres moyens, d'une manière aussi facile qu'économique par la dissolution *à froid* de ces couleurs dans l'acide sulfurique et la projection de cette dissolution dans l'eau. »

Nous ferons suivre la description de cet important brevet des observations suivantes :

Quoique MM. Rangod-Péchiney et Bulard emploient de l'acide sulfurique pour arriver à la transformation des couleurs de manière à les rendre aptes à être employées sans dissolvant, nous croyons utile de faire remarquer qu'ils n'obtiennent nullement les couleurs solubles comme le bleu de Nicholson obtenu par le traitement à chaud, à 140°, du bleu d'aniline par l'acide sulfurique concentré. Ce bleu, dans la composition duquel intervient la molécule acide sulfurique, est au bleu d'aniline ordinaire ce qu'est l'acide sulfo-indigotique à l'indigo.

L'emploi de ce bleu soluble en teinture est presque impossible et à peu près délaissé.

MM. Rangod-Péchiney et Bulard n'emploient l'acide sulfurique au contraire qu'à froid. Ils ne font donc subir aux couleurs aucune modification chimique, pas davantage que s'ils en opéraient la dissolution dans l'alcool.

De même que pour l'alizarine, l'action de l'acide sulfurique concentré et froid sur les bleus d'aniline se résume en une simple dissolution, d'où l'eau précipite la matière colorante sans la moindre altération.

En présence de l'énorme différence qui existe, soit comme aspect, soit comme facilité d'emploi, entre les couleurs « *extrêmement divisées d'où l'on doit extraire autant que possible l'acide y contenu* » de M. Léonhardt, et les couleurs précipitées comme cela a lieu dans la pra-

tique, dans des conditions toujours acides, de MM. Rangod-Péchiney et Bulard, nous ne pouvons hésiter à reconnaître qu'il y a dans les couleurs préparées par le procédé de ces derniers autre chose qu'une simple division simplement physique.

Cette modification est-elle, comme le pensent ces chimistes, l'état hydraté? Cette question mériterait peut-être d'être étudiée plus à fond. — En présence, en effet, du précipité très-divisé brun ou noirâtre obtenu par M. Léonhardt d'un côté, et du précipité divisé également, mais doué de ses riches couleurs, de MM. Rangod-Péchiney et Bulard d'un autre, n'y aurait-il pas lieu de penser que, dans ce dernier état, la couleur se trouve dans les mêmes conditions chimiques, encore inconnues, que celles où elle existe lorsqu'elle est fixée sur la fibre?

Quoi qu'il en soit, nous savons que les produits préparés par le procédé de MM. Rangod-Péchiney et Bulard, ont donné dans la teinture en grand d'excellents résultats, et il est vraiment inexplicable que ce procédé ne soit pas encore appliqué généralement.

Ne serait-ce pas parce que les fabricants de couleurs d'aniline sont contraints à donner à la gestion de leurs affaires propres une telle dose d'attention qu'il ne leur en reste plus à donner aux besoins de leurs acheteurs?

Toujours est-il que pour nous l'abolition de l'emploi des dissolvants alcooliques si onéreux, n'est pas réalisé; — ce fait regrettable tient non pas au défaut du moyen pour arriver à ce résultat, mais seulement à la non-application de ce moyen.

CHAPITRE III.

LAQUES DE COULEURS D'ANILINE, ETC.

On prépare avec les dérivés colorés de l'aniline des laques remarquables par leur beauté et leur éclat.

D'une manière générale, on prépare ces laques en neutralisant une solution de sulfate d'alumine avec du carbonate de soude, de manière à le rendre très-basique, sans toutefois le précipiter. On ajoute alors la solution colorante et on précipite par le tannin. Ces laques représentent donc des mélanges intimes de tannate d'alumine et de tannate de la base colorée.

En faisant intervenir, dans la préparation de ces laques, l'acide benzoïque artificiel, MM. Depouilly ont obtenu des produits supérieurs au point de vue de la finesse, de l'éclat et du pouvoir couvrant. Cet acide jouit en effet de la propriété de former des sous-sels insolubles avec l'alumine et le fer, et il devient par là un bon précipitant pour les matières colorantes solubles.

Voici maintenant divers autres procédés proposés pour faire des laques de couleurs d'aniline.

Procédé de M. Bonvallet.

(Brevet d'invention du 30 janvier 1860. — N° 43,739).

M. Bonvallet revendique dans son brevet la préparation de différentes laques colorées par l'aniline. Pour obtenir une laque rouge, il traite l'aniline par le sulfate d'alumine et le tartrate de potasse; après quoi il soumet le mélange à l'action d'un corps oxydant, le chlorure de chaux.

Pour obtenir une laque bleue, il traite également l'aniline par le sulfate d'alumine, mais il remplace le tartrate de potasse par l'oxalate de potasse, puis le mélange est ensuite, comme précédemment, soumis à l'action du chlorure de chaux.

Enfin, pour préparer la laque jaune, M. Bonvallet traite le sulfate d'aniline par du stannate de soude.

LAQUAGE DES COULEURS RETIRÉES DU GOUDRON, DIT SYSTÈME DUPUY ET VIBERT.

Procédé de MM. VIBERT *et* DUPUY, *à Lyon*

(Brevet du 18 novembre 1862. — N° 56,279).

Ce procédé consiste à dissoudre 15 gr. de savon dans 100 gr. d'eau chaude, à y ajouter 6 décigrammes de couleur violette ou bleue dissoute dans l'alcool, puis à délayer dans ce mélange, 25 gr. d'alumine pure en gelée et séchée à l'étuve. L'intensité de la nuance est en raison de la quantité de couleur employée.

Procédé de MM. GAUNY *et* DUPUY.

(Brevet d'invention du 24 août 1865. — N° 68,459) avec ce titre : *Laquage des couleurs d'aniline.*

MM. Gauny et Dupuy préparent d'abord le liquide précipitant suivant :

Ils couvrent d'eau 120 à 150 kilog. de cretons (résidus de la fonte du suif) et par la vapeur portent à l'ébullition; ils ajoutent ensuite 100 kilog. de sel de soude à 80° du commerce. Après dissolution de toute la matière grasse, ils laissent refroidir et recueillent le suif surnageant.

Le liquide clair est décanté et le résidu est abandonné.

Pour opérer le laquage de la fuchsine, du violet et des bleus solubles, les inventeurs mettent dans un bain chauffé à la vapeur.

Eau..	4 à 500 litres.
Alun.	25 kilog.

portent à l'ébullition, puis ajoutent

De l'une des couleurs susdites	500 gram.

Après dissolution de la couleur, ils filtrent et précipitent la laque d'alumine à l'aide de liqueur alcaline préparée avec les cretons de suif.

Procédé de M. Jarrosson.

(Brevet d'invention du 8 novembre 1865. — N° 69,120).

M. Jarrosson produit des laques par combinaison ou par entraînement de la matière colorante, au moyen de sels minéraux ou organiques, tels que l'hydrate d'alumine, les carbonates, phosphates, silicates, oxalates de chaux ou de baryte ; les homologues de ces substances avec la magnésie, la strontiane, le zinc, le plomb, l'étain, l'antimoine, etc. — M. Jarrosson forme des pâtes sèches ou liquides à employer sans alcool.

LAQUES TRANSLUCIDES D'ANILINE.

Procédé de E. Jacobsen (1).

« L'aniline du commerce est descendue aujourd'hui à un prix tellement modéré, qu'à raison de sa propriété de dissoudre certaines matières résineuses, il convient peut-être d'en faire des applications industrielles plus étendues. C'est ainsi que l'aniline dissout le caoutchouc à chaud en assez grande quantité, presque toutes les résines possédant des propriétés acides, les couleurs d'aniline, etc. La gomme-laque se dissout complétement dans l'aniline, et si on colore la solution épaisse avec une solution concentrée de couleurs d'aniline dans l'aniline, on obtient des solutions colorées très-propres à peindre en couleurs translucides sur verre, sur porcelaine non passée au feu, etc. Dissoutes dans l'aniline, les couleurs d'aniline adhèrent parfaitement bien au verre et à la porcelaine.

« On peut même dissoudre directement à chaud les couleurs d'aniline dans la solution de gomme-laque dans l'aniline, mais non pas la fuchsine qui, comme on sait, est, quand on la chauffe avec la gomme-laque, transformée en bleu de Mulhouse; en conséquence, il faut

(1) *Chemisch-technisches Repertorium* du Dr Em. Jacobsen. — Année 1865, 2e semestre.
Le Technologiste. — Janvier 1866.

mélanger une solution de fuchsine dans l'aniline préparée à froid avec une solution froide de gomme-laque dans l'aniline. Ces solutions colorées peuvent se mélanger sur la palette avec les couleurs à l'huile, et on peut, par ce moyen, pour certaines couleurs, obtenir un éclat de ton que ne présentent jamais les couleurs à l'huile; seulement, il faut que les vernis employés avec les couleurs à l'huile soient exempts de plomb, si on ne veut pas, surtout celles à la fuchsine, qu'elles soient promptement détruites. »

CHAPITRE IV.

APPLICATIONS DIVERSES DES COULEURS DITES D'ANILINE.

COULEURS D'ANILINE EN POUDRE POUR LES PAPIERS PEINTS ET LA LITHOGRAPHIE.

Les expériences sur la préparation des couleurs d'aniline en poudre, à l'usage des fabricants de papiers peints et de la lithographie, qu'on a pu recueillir jusqu'à présent, ne s'appliquent qu'à deux couleurs, le rouge et le violet d'aniline. — Le principe de la préparation de ces couleurs est basé sur la propriété de l'amidon de se colorer en couleurs bon teint par l'aniline.

Le procédé décrit dans la plupart des feuilles périodiques ou des ouvrages de technologie, et qui consiste à dissoudre la couleur d'aniline dans l'alcool et à la faire absorber par de l'amidon dissous, ou démêler dans l'eau qu'on y agite, doit être rejeté parce qu'il ne conduit pas au but, et que la dessiccation de la couleur amidonnée présente de trop grands obstacles dans la pratique. Un autre inconvénient inhérent à cette couleur est qu'elle n'adhère qu'avec difficulté aux vernis d'impression sous-jacents, et cette circonstance donne lieu à d'autant plus de désordres, que les couleurs d'aniline pulvérulentes ne

peuvent, la plupart du temps, être employées qu'à poudrer, à l'exception, toutefois, des couleurs dont des essais à l'impression montrent qu'on sait préparer aujourd'hui des couleurs d'aniline sèches, pour vernis parfaits d'impressions (impressions en lettres et sur pierre), mais dont la préparation est encore tenue secrète.

Pour préparer dans tout leur éclat les couleurs d'aniline pulvérulentes rouge et violette, on procède ainsi qu'il suit : Dans 1/2 kilog. d'alcool à 95° centésimaux, on dissout 10 gr. de copal et 1 gr. de rouge d'aniline (rouge magenta, et surtout un rouge d'aniline qui se rapproche plutôt du rouge écarlate que du rouge pourpre), on filtre la dissolution, on y pétrit avec un pilon de bois, de l'amidon pur de froment, autant qu'elle peut en absorber, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'on obtienne une masse friable colorée uniformément. On introduit cette masse, bien ouverte, dans une étuve et, après la dessiccation, on la broie en poudre fine.

Le rouge ainsi préparé peut servir de couleur en poudre. L'additicn du copal donne à la couleur la propriété d'adhérer mieux au vernis sous-jacent. Si on veut des nuances foncées ou plus claires, on augmente ou on diminue la proportion du rouge d'aniline qu'on fait dissoudre dans l'alcool.

Pour obtenir un beau violet qui couvre admirablement bien, on procède comme il vient d'être dit, seulement on diminue d'un demi-gramme la quantité de rouge d'aniline qu'on fait dissoudre. La masse amidonnée rouge claire qui en résulte et encore à l'état humide, est mélangée avec son poids d'un outremer foncé, puis on procède comme il a été dit ci-dessus. Les couleurs ainsi obtenues sont brillantes et peuvent être préparées depuis le rose le plus tendre jusqu'au pourpre le plus foncé, mais malheureusement elles ne résistent pas beaucoup à la lumière, et elles ne peuvent guère servir que pour les placards qui ne doivent avoir qu'une existence éphémère.

EMPLOI DES COULEURS D'ANILINE POUR COLORER LES MATIÈRES GRASSES ET HUILES DANS LES IMPRESSIONS TYPOGRAPHIQUES ET LITHOGRAPHIQUES.

Procédé de M. E. JACOBSEN (1).

« A ma connaissance, dit M. Jacobsen, on a préparé jusqu'à présent les couleurs d'aniline pour en faire des vernis par deux méthodes. Dans la première, on dissout une résine dans les solutions alcooliques de ces couleurs; on précipite tant la couleur que la résine par l'eau, puis on broie le précipité avec un corps blanc approprié et indifférent (oxyde de zinc, sulfate de baryte) et la quantité nécessaire de vernis.

« Dans la deuxième, on mélange de l'amidon coloré par les couleurs d'aniline avec le vernis. Les produits de cette dernière méthode ne laissent rien à désirer sous le rapport de la vivacité et du feu, mais leur préparation industrielle présente des difficultés, en particulier quand il s'agit de traits fins et de dessins très-délicats. Il arrive alors que les couleurs se logent aisément dans les angles des caractères et que les impressions paraissent empâtées. Les gros types imprimés avec les couleurs ne présentent pas même, quand on a apporté toute l'attention possible, une teinte unie dans toute leur surface, les couleurs y paraissent grenues et marbrées, et dans les points qui sont peu colorés, on aperçoit, à travers, le blanc du papier. Tous ces défauts proviennent probablement de la grosseur du grain de l'amidon et peut-être aussi de cette circonstance que l'amidon coloré n'a pas été broyé à l'état de dessiccation suffisante avec le vernis.

« Par le procédé de M. Jacobsen, on obtient des vernis colorés qui ne présentent pas ces défauts, attendu qu'on doit les considérer simplement comme des dissolutions des couleurs d'aniline dans le vernis des imprimeurs et

(1) *Chemisch-technisches Repertorium* du Dr Emil. Jacobsen, Berlin, 1866.

qu'ils ne renferment pas de corps solides broyés mécaniquement; mais avant de décrire le procédé, M. Jacobsen rappelle le moyen qu'il a imaginé pour unir le rouge d'aniline aux matières grasses et aux huiles.

« Pour combiner les graisses et les huiles avec le rouge d'aniline, c'est-à-dire pour les colorer, on sépare de la fuchsine du commerce (arséniate de rosaniline) la rosaniline, en chauffant avec une lessive de soude étendue ou en faisant digérer dans l'ammoniaque, faisant sécher, puis ajoutant à de l'acide oléique (ou à de l'acide stéarique en fusion) tant que celui-ci peut en dissoudre, ou bien en combinant ces deux corps dans le rapport des équivalents. Il faut éviter un excès d'acide oléique, quand on veut colorer du vernis, parce que la dessiccation devient trop lente. L'oléate ou le stéarate de rosaniline se dissout aisément dans les graisses ou les huiles qu'il colore en rouge intense, même quand on l'y ajoute en très-faible proportion. — Si on veut colorer du vernis d'huile de lin, celui-ci a besoin d'être exempt de plomb. Malheureusement, ce rouge perd dans les graisses et dans les huiles beaucoup de son feu et devient très-bleu, probablement par l'action réductrice de l'acide gras. La stéarine colorée avec l'oléate ou le stéarate de rosaniline présente un rouge-bleu lavé. Mais une chose digne d'attention, c'est que la paraffine, substance si indifférente, joue avec les composés gras de la rosaniline, et cela d'une manière très-remarquable, le rôle d'agent réducteur; elle s'empare, quand on la fait fondre avec les corps colorés, de presque tout le rouge qu'elle transforme en un violet sale. Il n'est donc pas possible de se servir du rouge d'aniline pour colorer en cette couleur les bougies de stéarine ou de paraffine.

« L'oléate de rosaniline soluble dans le vernis d'huile aurait certainement de l'importance pour la peinture à l'huile comme couleur d'azurage, si elle n'était pas aussi fugitive. Des bandes de papier enduites de ce vernis rouge ont blanchi en quelques jours quand on les a exposées au soleil, tandis qu'un autre papier chargé avec de la laque de garance n'a éprouvé, au bout du même temps,

aucune diminution dans le ton de la couleur. La céruse broyée avec le vernis rouge d'aniline détruit promptement la couleur. L'oléate de rosaniline, au contraire, se prête fort bien à la coloration des huiles et des pommades pour la chevelure (1).

« On peut procéder d'une manière analogue à celle décrite ci-dessus pour colorer les encres d'impression en couleurs d'aniline qui renferment des bases. On extrait les couleurs de la fuchsine des violets rougeâtres et bleuâtres d'aniline, du bleu d'aniline, du bleu d'aniline virant au rouge ou au vert, de l'orangé d'aniline (chrysaniline), du vert d'aniline, etc., à la manière ordinaire, en faisant digérer les couleurs du commerce dans une solution dans l'eau d'un alcali, lavant le résidu et ajoutant ces bases bien sèches à de l'acide oléique. On prend de celui-ci un peu moins que le poids de la base colorante d'aniline. Il faut n'introduire que par portions, cette base broyée aussi finement que possible, dans l'acide oléique, et chaque fois agiter jusqu'à ce qu'elle soit dissoute et qu'on n'aperçoive plus de grumeaux. L'acide oléique ne doit pas, pendant le broyage avec la rosaniline, être chauffé, parce qu'il exerce une action énergique de réduction et que la couleur passerait ainsi au violet sale; avec le violet et le bleu d'aniline on peut faciliter la dissolution en chauffant au bain-marie. — La base du bleu d'aniline soluble dans l'eau, ne se maintient pas quand on la traite à la manière ordinaire par un alcali.

« Les oléates des couleurs d'aniline préparées comme il a été dit (et dans lesquels il y a naturellement présence d'un excès d'acide oléique) rapprochés à consistance d'extrait, présentent des masses pourvues de cet éclat métallique propre aux couleurs respectives d'aniline. En cet état, on les fait couler peu à peu dans un vernis d'impression lithographique aussi dense qu'il est possible et exempts de plomb, en agitant constamment. La quantité de vernis se règle d'après l'intensité désirée de

(1) Nous conseillons toutefois de ne faire usage de ces préparations qu'avec précaution, puisqu'on sait que toutes les couleurs d'aniline sont vénéneuses.

la couleur toute préparée. Les couleurs d'impression s'impriment fort bien, mais elles sont un peu inférieures, sous le rapport de l'éclat et du feu, aux vernis préparés avec les couleurs à l'amidon.

« Un obstacle qui s'oppose à l'emploi étendu de tous les vernis aux couleurs d'aniline, est leur faible résistance à l'influence des rayons solaires. Néanmoins ils sont très-convenables pour étiquettes, placards, cartes, notes, etc., et sous ce rapport, ils trouveront de nombreuses applications.

« D'après toutes les observations qu'a pu faire M. Jacobsen, les couleurs d'aniline combinées avec les acides gras libres ou combinés changent infiniment plus vite au soleil que quand elles sont fixées sur albumine ou sur tissus, ou que leurs solutions étendues sur papier ordinaire sont exposées au soleil. A la lumière diffuse, ainsi que dans l'obscurité, par exemple, pour des impressions en portefeuille, ces couleurs au vernis se conservent bien, seulement le vernis employé ne doit pas être plombeux. C'est, d'après l'expérience, le violet de chrome qui résiste le mieux à la lumière, peut-être que son oléate, travaillé en vernis coloré, comme on l'a indiqué, pourra être avantageusement employé, de préférence à beaucoup d'autres violets d'aniline du commerce si variables dans leur composition et leur mode de préparation. »

EMPLOI DE LA ROSANILINE COMME RÉACTIF POUR LES ACIDES GRAS LIBRES.

Par M. E. JACOBSEN.

« Si, dans une huile neutre, dit M. E. Jacobsen, on introduit un peu de rosaniline sèche et en poudre, celle-ci ne s'y dissout pas par l'agitation et en chauffant au bain de sable, et l'huile reste incolore ; mais si l'huile est rance, elle se colore bientôt en rouge pâle, et quand l'huile est extrêmement rance, le ton de la coloration atteint celui des framboises. Les fuchsines du commerce (chlorhydrate, arséniate, etc., de rosaniline) ne se dissolvent ni dans les huiles neutres, ni dans les huiles

rances. L'acide oléique (ou un autre acide gras) dissout immédiatement la rosaniline en grande quantité et se colore ainsi jusqu'à devenir opaque. L'oléate de rosaniline est dissous par les huiles et les matières grasses concrètes en toute proportion.

« On peut donc, dans beaucoup de cas, faire usage de la rosaniline pour reconnaître les acides gras libres dans les mélanges d'huile, etc. Par exemple, on rencontre dans le commerce depuis quelques années, et sous des noms divers, des huiles de foie de morue (huile de Baschin, huile de Labrador, etc.), qui ne sont pas des huiles de foie, mais des huiles fluides du corps de divers mammifères marins ou qui doivent avoir été préparées en agitant des huiles de foie limpides avec une lessive de potasse, abandonnant au repos pendant longtemps et filtrant.

« Mais, comme l'action médicale des huiles de foie de morue doit être attribuée en grande partie à la proportion d'acide gras libre qu'elles renferment, une pareille huile blanche ne peut avoir d'autre effet thérapeutique que celle qui existe dans une huile grasse neutre quelconque, car la graisse des mammifères marins ne contient pas d'acides gras libres, et la potasse les enlève aux huiles de foie. Il peut arriver néanmoins qu'une huile de couleur claire et véritable, c'est-à-dire de l'huile de foie qui n'ait pas été traitée par une lessive et qu'on essaie, soit prise pour une des huiles indiquées ci-dessus.

« Une huile de foie de morue vraie agitée dans un verre à expérience avec un peu de rosaniline, se colore très-promptement, même à froid, en rouge, et en chauffant au bain de sable, elle absorbe de la rosaniline jusqu'à se colorer en rouge foncé intense, tandis que l'huile de foie fausse et apocryphe ne se colore pas, ou bien s'il se développe une légère coloration, c'est qu'elle est devenue rance. L'huile de foie dite de Labrador, presque limpide comme l'eau, d'une saveur extrêmement douce et d'une odeur très-faible, qu'on chauffe même pendant longtemps au bain de sable, ne développe pas avec la rosaniline la moindre coloration.

« Comme huile de graissage, on a introduit récemment dans le commerce un mélange d'huiles lourdes de pétrole contenant de la paraffine (résidus de la distillation du pétrole) avec les huiles grasses, entre autres avec l'huile de navette. Il s'est trouvé que des fabricants ont remplacé l'huile de navette par l'acide oléique qui est à plus bas prix, mais qui attaque très-rapidement les pièces des machines. Or, dans ce cas, on peut très-bien, au moyen de la rosaniline, constater promptement la présence de l'acide oléique. Quelque minime que soit la proportion qu'une huile contient en acide gras libre, la rosaniline, sous forme pulvérulente, introduite dans cette huile, ne tarde pas à s'y dissoudre ; si la proportion de l'acide gras libre est faible, si l'huile est tant soit peu rance, le développement de la couleur se fait attendre plus longtemps. Dans ce dernier cas, on opère convenablement de la manière suivante :

« On prépare une solution saturée à froid de rosaniline dans l'alcool absolu, on agite quelques gouttes de cette solution avec l'huile qu'on veut essayer, puis on chauffe le mélange dans un verre à boire et au bain-marie jusqu'à volatilisation de l'alcool. S'il n'y a pas présence d'acide gras libre, la rosaniline se sépare et se précipite par le repos dans l'huile restée incolore, ou bien quand l'huile est très-peu fluide, y reste suspendue à l'état de poudre brunâtre.

« Quelques échantillons d'huile de Provence et d'huile d'amandes empruntés au commerce n'ont pas été colorés par la rosaniline; l'huile d'œillette s'est colorée légèrement en rouge; l'huile de lin en rouge plus foncé (nuancé de brunâtre par la couleur jaune de l'huile) et l'huile de ricin en rouge encore plus intense. De l'huile de Provence à laquelle on a ajouté 5 p. 0/0 d'acide oléique, a présenté la couleur rouge foncé des framboises.

« On comprend que la rosaniline peut également servir à l'essai des acides gras concrets qu'on liquéfie naturellement au bain-marie pour cet objet. Nous ne conseillons pas d'élever la température au-delà de 100° C., parce que cette élévation peut donner lieu à des erreurs.

« Du reste, on peut, au lieu de la rosaniline, faire également usage des autres bases colorées de l'aniline, la coloration rouge est toujours parfaitement saisissable à l'œil et compense de la manière la plus facile, la couleur naturelle un peu jaune que possèdent les huiles et les corps gras concrets. »

NOIR D'ANILINE POUR MARQUER LE LINGE.

Procédé de M. C. JACOBSEN.

« Cette encre à marquer le linge se prépare avec une solution cuivrique et une solution d'aniline préparées comme il va être expliqué.

« 1° *Solution cuivrique.* — On dissout dans 60 gr. d'eau distillée 8gr.52 de perchlorure de cuivre cristallisé, 10gr.64 de chlorate de soude et 5gr.35 de chlorure d'ammonium.

« 2° *Solution d'aniline.* — On dissout dans 40 gr. d'eau distillée, 20 gr. de chlorhydrate d'aniline, et on y mélange 20 gr. d'une solution de gomme arabique (1 gomme et 2 eau) et 10 gr. de glycérine.

« 4 parties de solution d'aniline et 1 partie de solution cuivrique mélangées à froid, donnent une liqueur verdâtre qu'on peut employer directement pour marquer le linge, mais qui ne peut se conserver que quelques jours, au bout desquels elle se décompose ; par conséquent, il faut conserver les deux liqueurs séparément et ne les mélanger que peu d'instants avant d'en faire usage. La marque peut se faire aussi bien à la plume qu'au tampon et au pinceau, et si la liqueur ne coule pas suffisamment de la plume, on peut l'étendre avec un peu d'eau sans craindre que l'intensité de la couleur en soit affaiblie.

« La marque paraît d'abord sur le tissu vert pâle, mais par une longue exposition à l'air, elle passe au noir. Elle noircit immédiatement, lorsqu'on promène sur l'envers du tissu un fer à repasser chaud, ou qu'on chauffe la marque au-dessus d'une flamme d'alcool, mais comme

par la chaleur sèche, les endroits marqués sont exposés à devenir cassants, on fera mieux de tenir le dessin tout près d'une eau qui bout dans un vase; la température de la vapeur qui se dégage suffit pour déterminer la réaction immédiate, c'est-à-dire la formation du noir d'aniline.

« Si après le vaporisage, on lave la marque légèrement dans une eau de savon chaude, la couleur se nuance en beau noir-bleu.

« La couleur résiste aux acides et aux lessives, et si on a seulement eu soin que la liqueur pénétrât intimement les fibres, c'est-à-dire que la marque ou le dessin apparaissent du côté opposé du tissu, il n'y a pas à craindre qu'ils pâlissent aux blanchissages. »

A propos de la préparation ci-dessus de M. Jacobsen, signalons un brevet pris en Belgique par M. Ch. Rave pour l'application du noir d'aniline pour l'imprimerie, etc.

Brevet belge du 15 octobre 1866, prenant date le 2 octobre 1866, n° 20,226.

M. Rave n'indique pas de procédé spécial pour préparer le noir d'aniline, il revendique l'emploi du noir fabriqué par les chlorates, les chromates, les permanganates, etc.

PHOTOGRAPHIE A L'ANILINE (1).

Le *British Journal of photography* contient la description d'un procédé de photographie à l'aniline qui se distingue par la facilité qu'il procure de reproduire à très-bas prix des cartes, des plans, des dessins originaux ou autres objets de grandes dimensions, et qui, sous ce rapport, peut être d'une très-grande utilité pour les ingénieurs, les architectes, les constructeurs, les dessinateurs, etc.

Papier. — On fait choix d'un papier épais, fortement collé, à surface bien unie; le papier épais de Steinbach

(1) Extrait du *British Journal of Photography*.
Le Technologiste. — Août 1866.

paraît très-propre à cet usage, et on peut encore l'améliorer en le satinant entre des cylindres chauffés. — Le papier de Rives est moins avantageux, et il en est de même du papier mince qui ne développe qu'irrégulièrement et par taches, probablement parce que la solution pour sensibiliser pénètre complétement à travers le papier au lieu de rester à la surface, et c'est par ces motifs qu'on conseille de prendre un papier épais.

Solution impressionnable. — Elle se compose de :

Bichromate d'ammoniaque	5	parties.
Acide phosphorique glacial	2 à 6	—
Eau	48	—

A raison de la force variable de l'acide phosphorique on n'indique pas de rapport fixe dans la formule. On remarque, qu'avec trop peu d'acide, l'image se développe avec une couleur rougeâtre, tandis qu'un excès d'acide la rend verte. La proportion correcte d'acide donne un beau noir pourpré. Du reste, il ne faut pas trop s'arrêter sur cet objet, parce que la couleur peut-être modifiée plus tard.

Rendre sensible. — On arrête le papier par les angles sur une planche en bois unie, et on étend bien également la solution avec un pinceau doux ou une éponge, puis on laisse sécher promptement. Si on plongeait dans la solution, celle-ci pénétrerait trop profondément dans le papier.

On laisse le papier séché au moins 10 minutes dans un tiroir ou une chambre obscure, afin qu'il emprunte une humidité suffisante à l'atmosphère pour pouvoir se tendre bien également dans un cadre à copies. Ce papier sensible est orangé foncé, il faut l'employer le jour même de sa préparation, parce qu'il perd, quand on le garde, de la sensibilité.

Exposition à la lumière. — Dans ce procédé un négatif donne une copie négative. Il faut donc se servir comme cliché d'un positif sur papier ou sur verre. On expose jusqu'à ce que toutes les parties de l'original se montrent

colorées en orangé sur fond clair. Le temps de cette exposition est 5 fois plus court qu'avec le papier albuminé.

Développement. — Une boîte plate en bois de 50 millim. de profondeur se prête très-bien à cette opération. Du côté interne du couvercle, on applique 2 à 3 épaisseurs de papier buvard qu'on a humecté avec 1 partie d'aniline et 8 parties de benzine. Sur le fond de la boîte, on place autant de copies qu'elle peut en contenir (non pas les unes sur les autres) et on applique le couvercle. Au bout de vingt minutes, les vapeurs qui s'élèvent ont complétement développé l'image. C'est seulement alors qu'on reconnaît si l'exposition à la lumière a été trop courte ou trop prolongée. Avec une exposition trop prolongée, on obtient une image de couleur verte, bleue ou rougeâtre très-faible (le ton de couleur est réglé par la proportion de l'acide phosphorique) ; si cette exposition a été beaucoup trop prolongée, il n'apparaît pas d'image, car alors le bichromate est décomposé aussi dans les ombres. Les symptômes d'une exposition trop courte sont ceux inverses ; dans ce cas l'image se développe très-vivement et les clairs sont aussi colorés que les ombres. Il faut très-peu de vapeur d'aniline pour développer une image.

Après le développement, on lave l'image dans l'eau. Il n'est pas nécessaire de fixer, on peut à volonté changer le ton. Si on plonge l'image dans l'eau aiguisée par l'acide azotique, l'acide sulfurique, etc., elle devient immédiatement gris-bleu foncé. Après un nouveau lavage dans une eau ammoniacale, cette image prend un ton pourpre-rosé, et en ayant recours à un nouveau bain acide, elle devient vert foncé. On lave cette image de nouveau, et on la plonge dans une solution faible de cyanoferrure de potassium, le vert acquiert ainsi une extrême délicatesse. Ces changements de couleurs peuvent être toujours renouvelés, et après chacun d'eux, le contraste des tons devient d'une manière toute particulière plus beau et plus intense.

Les dessins et les photographies qu'on veut reproduire par ce moyen doivent être rendus d'abord translucides avec la benzine. Cette benzine s'évapore ensuite complé-

tement quand on expose la feuille à l'air. Avec les planches gravées, etc., ce traitement est un peu plus difficile, parce que la benzine dissout l'encre d'impression. On n'obtient pas de demi-tons, mais on n'en a pas besoin pour les cartes, les plans, etc.

ENCRE ROUGE OU VIOLETTE A BASE DE FUCHSINE OU D'ANILINE.

Procédé de M. NADAUD.

(Brevet du 12 février 1862. — N° 52,984).

L'invention est relative à la fabrication d'une nouvelle encre rouge ou violette, à base de fuchsine ou d'aniline. Voici comment on procède :

Dans un volume d'eau convenable, on fait dissoudre une certaine quantité d'aniline ou de fuchsine, suivant la couleur de l'encre qu'on veut obtenir. On avive la dissolution avec de l'alcool, et on l'épaissit avec du sucre ou de la gomme. L'encre, ainsi fabriquée, peut être employée immédiatement.

Dans une addition prise le 15 février de la même année, M. Nadaud revendique également les encres bleues et vertes fabriquées comme précédemment avec les bleus et verts provenant des différentes transformations de l'aniline.

M. TESSIER. — *Brevet d'invention du* 15 *juin* 1865. N° 67,692.

Application d'une couleur bleue d'aniline ou d'un violet d'aniline sans bain de teinture et sans appareil, ... à l'aide d'un pinceau.

Explication! — Lesdites couleurs sont dissoutes dans l'alcool et ..... étendues d'eau suivant la nuance désirée.

M. JOBERT. — *Brevet d'invention du* 26 *juillet* 1865. N° 61,061.

Application du bleu d'aniline à l'azurage du linge, — soit liquide, soit en pastilles dites *monétaires!*..... avec le profil de sa Majesté sur lesdites pastilles (*sic*), M. Jobert appelle ce bleu : *bleu impératrice lumière!*

Comme cela doit flatter sa Majesté!

CHAPITRE V.

RENSEIGNEMENTS HISTORIQUES COMMERCIAUX.

Nous terminerons notre ouvrage en donnant à nos lecteurs une série de renseignements historiques commerciaux, ayant pour but de leur faire connaître ou de leur rappeler l'abaissement successif des prix des matières premières et des dérivés colorés et étudiés dans le présent manuel.

Nous avons cru qu'indépendamment du but pratique des renseignements que nous donnons, il était intéressant de rassembler et de conserver pour l'avenir ces curieux documents commerciaux que plus tard il serait peut-être difficile de se procurer.

MATIÈRES PREMIÈRES.

Prix des Benzines, Nitrobenzines et Anilines, depuis 1859.

	Le kilogramme de		
	Benzine blanche épurée.	Nitrobenzine distillée.	Aniline distillée.
Valait en 1859, de. .	3 à 4 fr.	15 à 20 fr.	40 fr.
— 1860. . . .	4 à 6	15 à 10	30 à 27 fr.
— 1861. . . .	3 à 4	9 à 7	25 à 20
— 1862. . . .	3 à 2.50	7 à 6	15 à 12.50
— 1863. . . .	2.50	6	12
— 1864. . . .	2	5 à 4	10
— 1865. . . .	2 à 1.50	3	7 à 5
— 1866. . . .	1	2	4
Vaut en 1867. . . .	0 75	1.75	3.25

Pour les *benzines*, on recherchait jusqu'en 1862 les qualités distillant 90 p. 0/0 à 100° centigrades.

De 1862 à 1864, on recherchait les qualités de benzines distillant 50 pour 0/0 à 100° centigrades.

Depuis lors, jusqu'à ce jour, on recherche les qualités distillant 20 ou 30 p. 0/0 à 100° centigrades, et 70 ou 60

p. 0/0 à 120° centigrades, — soit ensemble environ 90 p. 0/0 à 120° centigrades.

Le *toluène*, qui ne se vend guère en gros que depuis trois ans, a valu en 1864, 3 fr. 50 à 4 fr. le kilog. — Aujourd'hui on le cote de 2 fr. à 2 fr. 50 le kilog.

La *toluidine*, en 1864, valait de 12 à 15 fr. le kilog. liquide.

Aujourd'hui ce produit vaut :

Liquide, 4 fr. 50 à 5 fr. le kilog. cristallisé en écailles, 5 fr. 50 à 6 fr. 50 le kilog. suivant la sécheresse et la pureté des cristaux.

L'*acide phénique* cristallisé a commencé à être de vente courante, en 1862, à 20 fr. le kilog.

En 1863, il est tombé à 6 fr.
En 1864, il valait 4 fr.
Aujourd'hui, il vaut de 2 fr. 50 à 3 fr.
Il en existe deux qualités :

Les cristaux de première qualité fondent vers 40° C.
Ceux de deuxième qualité fondent vers 25° C.

La *naphtaline* blanche et cristallisée vaut encore aujourd'hui environ 3 fr. le kilog.

Prix anciens et actuels des couleurs d'aniline.

La difficulté de constituer un tableau unique des prix des couleurs d'aniline, depuis 1859 jusqu'à ce jour, comprenant toutes les couleurs de tous les fabricants, nous oblige à indiquer les prix en question année par année (1).

(1) Nous garantissons l'authenticité de ces prix qui nous ont été fournis, pour le plus grand nombre, par plusieurs chimistes attachés à d'importantes maisons de teinture et d'impression. — Ces prix ont été relevés sur le livre du laboratoire des couleurs et sur le livre d'entrée des marchandises desdites maisons.

ANNÉES 1859-1860.

Prix des aniléines violettes et rouges de MM. Depouilly frères et Cie.

ANILÉINE VIOLETTE	*Violet en pâte.* 1859.	60 f. le kil.		à Paris. — Escompte 3 % comptant. — Emballage en plus.
	— Nov. 1860.	50 —		
	Violet liquide. 1859.	10 f. le litre.		
	— Nov. 1860.	7.50, puis 7f		
	Violet pur. Fin 1860.	500 f. le kil.		
ANILÉINE ROUGE.	*Rouge sec.* Novemb. 1860.	400 f. le kil.		
	Rouge pur (soluble dans l'eau chaude). .	700 —		
	— *pur*.	500 —		
	— *en pâte.* Nov. 1860.	60 —		
	— *au sable* (1 p. de pâte et 4 p. de sable)	10 —		
	— *idem* (1 p. de pâte et 5 p. de sable).	12 —		
	— *liquide.* Nov. 1860.	18 f. le lit.		
	— *idem.* idem . .	15 —		

Dès le début de la maison Depouilly frères et Cie, elle vendait :

Le *rouge d'aniline pur,* 1,250 fr. le kilog.,
Et son *violet d'aniline,* 900 fr. le kilog.

1860. — *Février.* — La maison Fayolle, de Lyon, vendait de la *fuchsine en pâte,* 100 fr. le kilog.

— En mai de la même année, ce prix descendait à 60 fr. le kilog.

La même année, M. Fayolle vendait de l'*indisine* (violet d'aniline) à 10 fr. le litre.

La maison Iäger, de Barmen (Prusse-Rhénane), est la première qui ait introduit dans le commerce le *rouge solide*; elle le vendit d'abord 1,500 fr. le kilog., — puis 1,450 fr. le kilog.

ANNÉE 1861.

Dates.	ROUGES D'ANILINE. — FUCHSINE.	
Février.	Rouge pur de MM. Depouilly frères	700 f. le kil.

Dates.		
Juin (1).	Apparition du rouge solide de MM. Renard frères, à. . . .	800 —
	Nota. — Avant cette date, cette maison ne livrait pas de rouge solide, tandis que MM. Depouilly frères, et quelques maisons allemandes, en livraient depuis longtemps à la consommation.	
8 *Juin.*	*Prix du rouge fabriqué par la maison A. Langlois, de Paris.*	
	Rouge pur par l'arsenic. . . .	600 f. le kil.
	puis	500 —
	— ordinaire id.	50 —
	— liquide id.	20 f. le lit.
31 *Juillet.*	A cette date, le rouge solide de MM. Renard valait encore	800 f. le kil.
—	Le rouge Iäger (Allemagne) valait	700 —
—	Le rouge vendu par M. Javal.	600 —
—	Le rouge Depouilly frères et Cie.	500 —
Août.	A cette date, le rouge solide de MM. Renard descend à	600 —
	Nota. — Ce prix de 600 fr. a dû se modifier très-rapidement jusqu'à la fin de l'année, car on voit ce même rouge être vendu 400 fr. le kilog. en janvier 1862.	

VIOLETS D'ANILINE. — INDISINE.

Janvier.	Violet en pâte de MM. Poirrier et Chappat.	80 f. le kil.
15 *Janvier.*	Violet solide de MM. Depouilly frères et Cie.	900 —

(1) En mai 1861, on présenta à une maison d'impression des environs de Paris un mélange pâteux, sans nom, qui fut trouvé composé d'aniline et d'acide arsénique. — L'indication accompagnant ce mélange prescrivait de chauffer le produit pour obtenir la fuchsine.

Dates.		
Mars.	Violet en pâte de MM. Poirrier et Chappat.	65 f. le kil.
—	Azuline de M. Guinon, de Lyon.	15 f. le lit.
Avril.	Violet en pâte de MM. Poirrier et Chappat.	100 f. le kil.
—	Violet en pâte de MM. Monnet et Dury..	90 —
—	Violet en pâte de MM. Depouilly frères et Cie.	70 —
Juin.	Violet en pâte riche de M. A. Langlois, de Paris, 90 f., puis	80 —
	Idem, moins riche, même maison.	80 —
	Violet liquide, même maison.	16 f. le lit.
Juillet.	A cette date, le *violet en pâte* était vendu :	
	Par MM. Renard frères, de Lyon.	100 f. le kil.
	— Poirrier et Chappat, de Paris.	90 —
	— Schoën et Reuter..	70 —
	— Kestner, de Thann.. . . .	60 —
	— Collin, à la Briche (Seine).	60 —
	— Plisson et Poncet, à Paris.	60 —
Septembre.	*Violet impérial*, de la maison Renard frères.	
	Apparition de ce produit à cette date, à.	100 —

NOTA. — A la même date, le violet au chromate valait 50 fr. le kilog.

BLEUS D'ANILINE.

Septembre.	*Bleu impérial*, de MM. Renard frères de Lyon.	
	Apparition dans le commerce, en septembre, à..	600 f. le kil.
Décembre.	*Bleu de Lyon*, de MM. Renard frères, de Lyon.	

Dates.		
	Apparaît à cette époque (10 décembre), à........	600 f le kil.

ANNÉE 1862.

ROUGES D'ANILINE.

Janvier.	Rouge solide de MM. Renard frères, à...........	400 f. le kil.
12 *Février.*	Fuchsine de MM. Renard frères..............	400 —
Id.	Rouge de la maison Iäger, de Barmen...........	350 —
Id.	Rouge d'aniline en pâte....	60 —
Id.	— liquide....	10 f. le lit.
30 *Juillet.*	Fuchsine de MM. Renard frères..............	300 f. le kil.
12 *Septembre.*	Rouge de M. A. Langlois, de Paris.............	200 —
Octobre.	Rouge de la maison Tillmanns.	200 —
22 *Octobre.*	Coralline de MM. Guinon et Cie.	30 —
21 *Novembre.*	Apparition des rouges et violets spéciaux liquides pour cotons. — Maison Renard frères.............. (Application du brevet Schultz).	4 f. le lit.

VIOLETS D'ANILINE.

20 *Février.*	Violet en pâte de MM. Poirrier et Chappat..........	50 f. le kil.
25 *Février.*	Violet impérial solide de MM. Renard frères........	400 —
20 *Juin.*	Violet en pâte de MM. Poirrier et Chappat..........	40 —

BLEUS D'ANILINE.

12 *Janvier.*	Azuline de la maison Guinon, de Lyon...........	450 —

Dates.		
Janvier.	*Bleu de Lyon* (bleu-rouge), de MM. Renard frères.	500 f. le kil.
	A cette date, la concurrence vendait ce même bleu . . .	400 —
12 *Février.*	Azuline (nouveau produit) de la maison Guinon	500 —
Juillet.	Bleu de Lyon, nuance B. R. .	400 —
Septembre.	Idem. idem . . .	352 —
23 *Octobre.*	Bleu soluble de MM. Renard frères	500 —

JAUNE D'ANILINE.

4 *Février.*	Apparition dans le commerce du jaune d'aniline cristallisé ou *méniline* de MM. Girard et Badin, à Lyon. (?)	

ANNÉE 1863.

ROUGES D'ANILINE.

Janvier.	*Rubis impérial* de la maison Guinon et Cie, de Lyon . .	200 f. le kil.
—	Fuchsine de MM. Renard frères, de Lyon..	300 —
Mars.	Idem. idem..	300 —
Id.	Rouge d'aniline de la maison Fayolle, de Lyon.	250 —
15 *Mars.*	Rouge de la maison Tillmanns.	190 —
Mars.	Rouge d'aniline de la maison Müller, de Bâle.	180 —
Août.	Fuchsine de MM. Renard frères	225 —
Septembre.	Idem. idem.	175 —
Novembre.	Idem. idem.	150 —

VIOLETS D'ANILINE.

Janvier.	Violet-rouge de MM. Renard frères..	300 —
15 *Février.*	Violet d'aniline (*pensée*) de M. Iäger, de Barmen. . . .	350 —

Dates.		
3 *Mars.*	Violet impérial de MM. Renard frères.	250 f. le kil.
Mars.	Violet-rouge (*Victoria*) de M. Iäger, de Barmen.	215 —
Fin Mars.	Violet d'aniline de MM. Renard frères	150 —
Fin Octobre.	Violet au chromate, — maison Poirrier et Chappat. .	35 —
	BLEUS D'ANILINE.	
15 *Janvier.*	Bleu d'aniline soluble (Simpson, Maule et Nicholson). .	400 —
Id.	Bleu de Lyon (B. R.) de MM. Renard frères.	300 —
Février.	Bleu d'aniline de MM. Poirrier et Chappat	300 —
15 *Mars.*	Idem. idem.	300 —
Avril.	Bleu de Lyon (B. R.) de MM. Renard frères.	250 —
Juillet.	Idem. (B. R.) idem.	175 —
Décembre.	Idem. (B. R.) idem.	150 —
	VERTS D'ANILINE.	
8 *Juillet.*	Vert de M. Usèbe et Cherpin (solide, poudre gris verdâtre)	160 —
	Idem. (liquide).	1f.60 le lit.
2 *Octobre.*	Viridine (1) de la maison Guinon, Marnas et Bonnet. Solution alcoolique.	16 f. le lit.
	ANNÉE 1864.	
	ROUGES D'ANILINE.	
12 *Février.*	Fuchsine (de la société « La Fuchsine. »).	125 f. le kil.

(1) La *viridine* est un dérivé de la coralline obtenu par l'action de l'acide benzoïque sur la coralline.

Dates.		
15 *Mars*.	Fuchsine **V** (Idem), en poudre rouge violacé. . . .	100 f. le kil.
	— **A**. Acétate de fuchsine cristallisé pur. . .	100 —
	— **B**. Chlorhydrate de fuchsine cristallisé pur.	80 —
	— **C**. Idem.	70 —
	Au 28 mai, ces mêmes marques sont encore aux mêmes prix.	
1er *Septembre*.	Fuchsine **B** (de la société « La Fuchsine). Chlorhydrate cristallisé.	40 —
	— **V**. (idem). Chlorhydrate cristallisé, nuance violette.	60 —
	— **J**. (idem). Idem, nuance jaune.	60 —
	— **A**. (idem). Acétate cristallisé	60 —
	— **E**. (idem). Arséniate en poudre.	30 —

VIOLETS D'ANILINE.

15 *Mars*.	*Dahlia impérial* (de la société « La Fuchsine »). Violet en poudre soluble à l'eau bouillante.	1500 —
	Violet (1) **R** (idem), nuance rouge	100 —
	— **B** (idem), nuance bleuâtre..	100 —
	— Hofmann **R** (idem), nouveau violet, nuance rouge.	250 —

(1) Rappelons que ces violets sont faits avec la fuchsine et l'aniline, tandis que les violets Hofmann sont des violets à l'iodure d'éthyle.

Dates.		
	Violet Hofmann **B** (idem), nouveau violet, nuance bleuâtre	250 f. le kil.
	— **E** (idem), pour l'étranger, 2e qualité.	» —
1er *Septembre*.	Violet **RR** (idem), très-rouge, nuance du violet au chromate.. . .	55 —
	— **R** (idem), nuance rouge.	55 —
	— **RB** (idem), nuance entre le violet-rouge et le violet-bleu . . .	55 —
	— **B** (idem), nuance bleuâtre..	55 —
	— **BB** (idem), nuance très-bleue (pensée ou Parme).	55 —
1er *Septembre*.	Violet Hofmann **R** (idem), nouveau violet, nuance très-rouge.	125 —
Id.	— **B** (idem), nouveau violet, nuance très-bleue. .	150 —
Id.	Dahlia impérial (idem), violet soluble à l'eau chaude. . .	1500 —
	NOTA. — Au 27 octobre, les violets de fuchsine étaient encore à 55 fr. le kilog.	
Décembre.	Apparition du violet Hofmann lumière, vendu par la société « La Fuchsine » . . .	200 —
Id.	Rosolane (violet au chromate) en pâte, de la maison Poirrier et Chappat.	20 —

BLEUS D'ANILINE.

12 *Février*.	*Azuline* de MM. Guinon, Marnas et Bonnet (extra). . . .	325 —
Id.	*Idem.* idem (qualité ordinaire).	160 —

Dates.		
12 *Février.*	*Bleu-lumière* de la société « La Fuchsine »	500 f. le kil.
15 *Mars.*	*Bleu-lumière* de la société « La Fuchsine, » (1). — Teinte bleu-vert à la lumière artificielle.	400 —
Id.	Le même **S** (idem). Soluble à l'eau bouillante.	400 —
Id.	Bleu **T** (idem). Bleu de teinture donnant toutes les nuances (même prix au 14 avril)..	200 —
Id.	Bleu **TS** (idem). Le même, soluble à l'eau bouillante.	200 —
Id.	Bleu **R** (idem). Nuance bleu-rouge, destiné spécialement à l'emploi sur laine (même prix au 27 juillet)	125 —
Id.	Bleu **E** (idem), pour l'étranger, deuxième qualité. . .	80 —
Id.	Bleu **ES** (idem). Le même, soluble à l'eau bouillante.	80 —
1er *Septembre.*	*Bleu-lumière* (idem). Le même que celui du 15 mars . . .	300 —
Id.	*Idem* **S** (idem). Soluble à l'eau. Le même que celui du 15 mars.	350 —
Id.	Bleu **R** (idem). Nuance bleu-rouge	50 —
Id.	Bleu **I** (idem). Nuance plus rouge, spécialement pour la laine.	60 —
Id.	Bleu **E** (idem). Nuance foncée et fournie.	30 —

(1) Les produits livrés par la Société « La Fuchsine » sont : pour les produits en poudre, dans des boîtes de 1 kilog. ; pour le grenat, en barils de 100 à 500 kilog.; pour les carmins pour cotons, en bidons de 25 kilog.

Dates.		
1er *Septembre.*	Bleu **ES** (idem). Le même, soluble à l'eau chaude. . . .	50 f. le kil.
Id.	Bleu **T** (idem). Bleu pur. . .	100 —
Id.	Bleu **TS** (idem). Le même, soluble à l'eau..	125 —
	NOTA. — En octobre, le bleu **R** de la concurrence étrangère était à 40 et 45 fr. le kilog.	
Id.	*Fuchsine, violet et bleu en carmin* pour impression sur coton sans albumine (société « La Fuchsine ») . . .	8 —
Id.	*Grenat en carmin* pour impression sur étoffes. Nouveau produit devant remplacer les extraits d'orseille, vendu par la société « La Fuchsine »	2 —
Décembre.	Bleu-lumière (de la société). .	300 —

VERTS D'ANILINE.

25 *Août.*	Vert Usèbe-Cherpin (fabriqué par la maison Muller, de Bâle), pâte.	25 —

Dans son prix-courant du 15 mars 1864, la société « La Fuchsine » annonce un produit dit *Xanthine*, jaune d'aniline en poudre, sans indication de prix.

Dans le prix-courant du 1er septembre, ce produit jaune n'est plus mentionné.

ANNÉE 1865.

18 *Février.*	Violet Hofmann lumière soluble à l'eau. Très-beau produit livré par la société « La Fuchsine »	300 f. le kil.

La société « La Fuchsine » n'a pas compris l'importance de ce produit, répondant aux besoins de la teinture et

Dates.		
	de l'impression, et que son laboratoire la mettait à même d'offrir à l'industrie. Abandonnant la voie si fertile que cet essai faisait présager, elle continua sa fabrication du violet **H** non soluble à l'alcool, jusqu'au moment où, par suite du succès obtenu dans cette même voie par la concurrence, elle fut forcée, mais trop tard, d'y donner suite.	
Juin.	Bleu **IB** de la société « La Fuchsine »	75 f. le kil.
Id.	Violet ordinaire idem	75 —
Id.	Fuchsine **A** idem	80 —
1er *Août.*	*Prix des produits belges.*	
	Fuchsine **A** et **B**	55 —
	Violets ordinaires	55 —
	Dahlia Hofmann	100 —
	— non pareil	110 —
	Bleu de Lyon	55 —
	— de nuit	60 —
	— lumière	250 —
	Vert d'aniline en poudre (cristaux)	350 —
	Idem, qualité moins belle	185 —
	Ponceau d'aniline	250 —
17 *Septembre.*	*Prix de la maison Œhler.*	
	Fuchsine, suivant la qualité, 45 et 80	—
	Violets ordinaires, plusieurs marques	60 —
	Dahlia Hofmann **RB** ou **BB** suivant les marques, à 100, 135, 160, 185 et 225 fr. le kil.	
	Bleus, suivant les marques, à 60, 65, 125, 200 et 250 fr.	

ANNÉE 1866.

30 *Juin.*	*Violet de Paris*, de MM. Poirrier et Chappat. Apparition.	125 f. le kil.
12 *Juillet.*	*Violet Hofmann lumière* à l'alcool, de la maison Imbert.	155 —

Dates.		
Août.	On constate à cette époque une augmentation dans la qualité des produits Hofmann, de la société « La Fuchsine. »	
14 *Septembre.*	Apparition des *violets Hofmann solubles*, de la maison Imbert.	
Octobre.	Le violet augmente en qualité en octobre et est vendu.. .	130 f. le kil.
Id.	Violet Hofmann soluble de « La Fuchsine » (employable, mais inférieur aux violets Hofmann) (1)..	200 —
9 *Novembre.*	*Violet de Paris*, de MM. Poirrier et Chappat. . . 140 et 160	—
Décembre.	Les produits de la maison Imbert augmentent toujours en qualité, et se vendent beaucoup. — Cette maison s'est jusqu'ici maintenue à la tête (pour la spécialité des violets Hofmann solubles).	

ANNÉE 1867.

Actuellement :

Les rouges d'aniline valent de 10 à 50 fr le kilog., — suivant la qualité.

Les bleus d'aniline valent de 30 à 250 fr.

Les violets ordinaires valent de 35 à 75 fr.

Les Hofmann solubles valent de 60 à 120 fr.

Les bruns de Sienne, les jaunes, noisette, cannelle, solubles et non solubles, produits inspirés par le grenat jaune de M. Durand (brevet Fayolle), valent de 15 à 30 fr. le kilog.

(1) Se reporter à l'année 1865 (18 février), on constatera le temps que la Société a mis à comprendre l'importance de cette fabrication de violets solubles.

APPENDICE

Note n° 1.

Voici ce que dit Mansfield dans sa patente au sujet de son mode de fractionnement des divers hydrocarbures de l'essence de houille :

Extrait de la patente de Mansfield (1847).

« J'applique aussi au goudron ou au naphte brut l'un des procédés usités et bien connus dont on se sert pour distiller et rectifier les vins et les esprits, le résidu étant dans le cas du vin un liquide aqueux, et dans celui-ci du goudron ou une huile essentielle.

« Comme tout ce qui a rapport à la rectification s'applique aussi bien au benzole qu'à l'alliole du naphte, et que le benzole est le produit le plus important et le plus abondant, je passerai aux moyens d'obtenir le benzole en faisant remarquer que les mêmes procédés s'appliquent à l'alliole, excepté que, quand on veut obtenir l'alliole séparément, il faut réserver seulement ses premières portions qui sont les plus volatiles, c'est-à-dire celles qui distillent au-dessous ou légèrement au-dessus de 80°, tandis que pour le benzole, la température doit s'élever plus haut avant de changer le récipient.

« Les mêmes procédés sont applicables à la production des substances volatiles des autres matières goudronneuses, bitumineuses et hydrocarburées, telles que le goudron de bois, le pétrole, le naphte minéral, les huiles de schiste, de caoutchouc et autres matières semblables. On peut toujours s'assurer par une seule expérience, avec une petite cornue et un thermomètre, ainsi qu'on a dit, qu'un échantillon de ces matières renferme une quantité

suffisante de ces substances volatiles pour en rendre la distillation avantageuse, en observant quelle est la proportion de ces substances qui distille au-dessous de 100°, excepté toutefois que lorsqu'on essaie des matières autres que goudron ou naphte de houille, les noms alliole et benzole doivent être alors considérés comme appliqués à des corps de volatilité à peu près analogues, mais qui n'ont pas nécessairement les autres propriétés correspondantes de l'alliole et du benzole.

« Plus le système de rectification sera parfait, plus les corps seront dépouillés de matières moins volatiles qu'eux.

« Dans la préparation du benzole, on doit donner la préférence à ces modes perfectionnés de rectification, attendu qu'on vaporisera ainsi le plus possible d'un esprit très-volatil bouillant à l'état de pureté vers 80°, et qu'on retiendra mieux les vapeurs des corps moins volatils.

« Le procédé de rectification que je recommande est celui dans lequel l'huile légère ou naphte brut est introduite dans une cornue chauffée à feu nu ou par la vapeur d'eau qu'on fait circuler dans des tubes fermés ou un tube s'ouvrant au fond de la cornue. Les vapeurs qui s'élèvent de celle-ci sont conduites dans un chapiteau où a lieu la condensation partielle de celles qui sont les moins volatiles, de façon qu'elles fassent retour à l'état liquide soit à la cornue, soit dans un récipient distinct et que celles plus volatiles passent au condenseur qu'on maintient le plus froid possible, où on les reçoit séparément.

« Je recommande aussi que le premier condenseur ou chapiteau consiste en un serpentin ou une chambre avec ouverture inférieure par laquelle toutes les huiles condensées puissent revenir à la cornue, et ouverture ou tube supérieur pour conduire les vapeurs non précipitées au condenseur suivant. De plus, lors de la première distillation, ce condenseur supérieur doit être entouré d'eau qu'on ne change pas, mais dont on laisse élever la température à mesure que la distillation s'opère,

jusqu'à l'ébullition; ou bien on peut avoir deux ou un plus grand nombre de vases semblables dans chacun desquels a lieu une condensation partielle, de manière à rectifier les substances volatiles par une seule distillation, chacun de ces vases étant relié, au besoin, avec un récipient spécial distinct pour les portions les moins volatiles qui s'y condensent. L'appareil peut d'ailleurs être disposé de manière que les vapeurs de la cornue ou du premier condenseur passent ou non à travers le liquide dans chaque récipient successif, et dans le cas où l'on fait usage de plus d'un de ces condenseurs partiels, je recommande que la température de celui qui est le plus voisin de la cornue puisse s'élever jusqu'à ce que l'eau qui l'entoure entre en ébullition et que la température du dernier ou celui le plus éloigné de la cornue soit maintenue à 50° aussi près que possible, ou 60° si on veut de l'alliole et 80 ou 85° si c'est du benzole; ou que la température dans le dernier condenseur partiel soit au-dessous de 60° jusqu'à ce qu'il cesse de se dégager des vapeurs pour se rendre au condenseur final, ce qu'on reconnaîtra par la cessation de toute distillation dans ce dernier. Alors le liquide dans ce condenseur final étant mis à part comme l'alliole, on pourra laisser la température s'élever de nouveau dans le dernier condenseur partiel jusqu'à ce qu'elle atteigne 80 ou 85° et le produit sera recueilli comme benzole tant qu'il coulera.

« Je recommande encore que la dimension du chapiteau ou condenseur partiel, si on ne fait usage que d'un seul, ait à peu près, relativement à celle de la cornue, la même proportion qu'on donne à l'appareil condenseur relativement à l'alambic dans les appareils ordinaires; mais l'eau qui entoure le chapiteau sera en quantité beaucoup moins grande qu'il n'en faut pour ces appareils, et si on se sert de plusieurs condenseurs, ils doivent être proportionnellement plus petits. Bien entendu que par le mot chapiteau, je veux dire un condenseur partiel posé sur la cornue et dans lequel une chambre de condensation intérieure est environnée d'eau ou parfois d'huile contenue dans un vase extérieur.

« En observant ces proportions, on trouvera constamment que la distillation marchera régulièrement pendant que la température de l'eau dans le chapiteau s'élèvera graduellement et que cette distillation cessera lorsque l'eau du chapiteau commencera à bouillir. La distillation peut alors continuer en évacuant l'eau autour du chapiteau ou en ouvrant une autre tubulure établie sur la cornue à travers laquelle passera le naphte restant, naphte qui ne diffèrera pas sensiblement de celui ordinaire dans les propriétés généralement reconnues à cette substance.

« Je répète ce procédé un nombre quelconque de fois, suivant le degré de pureté et de volatilité de la substance requise, ou bien, comme je l'ai dit ci-dessus et au moyen de condenseurs partiels successifs, j'obtiens la pureté requise en une seule opération et je règle la température de l'eau qui baigne le chapiteau, suivant la volatilité de la substance; plus ce chapiteau est maintenu froid, plus la substance obtenue est volatile et moins elle est abondante.

« J'ai deux moyens pour reconnaître la volatilité du produit qui passe à une époque quelconque; d'abord, le thermomètre inséré soit dans la cornue, soit dans sa paroi ou son chapeau, et passant à travers un bouchon ou une boîte à étoupe, ou maintenu libre dans un tube de verre fermé qui perce la paroi et pénètre dans l'intérieur de la cornue, tube qu'on ferme avec un bouchon pour éviter l'excès de l'air au thermomètre; ou bien la boule du thermomètre est placée dans une petite chambre en communication avec la partie supérieure de la cornue par un tube court armé d'un robinet qu'on tourne lorsqu'on veut que la vapeur vienne frapper le thermomètre; ou enfin ce thermomètre, quand on fait usage de condenseurs et de récipients partiels, peut être attaché de même au dernier récipient par lequel la vapeur passe avant de se rendre au dernier condenseur.

« Je ferai remarquer ici que plus la température de la cornue lors d'une seconde ou toute autre distillation subséquente, ou en cas que les rectifications successives

se conduisent en une seule opération, plus la température de la dernière chambre ou récipient à travers lequel la vapeur passe avant d'entrer dans le dernier condenseur partiel se rapprochera de 80°, tandis que le contenu de la cornue sera en ébullition active, plus aussi le liquide qui distillera en même temps approchera de la nature du benzole, et plus le produit sera facile à purifier par refroidissement par les moyens indiqués ci-après.

« J'engage même, lorsque le benzole doit être purifié par congélation, à ne pas pousser la température au-delà de 90° avant de changer le récipient ; et comme la température s'élève dans la cornue, le produit sera de moins en moins volatil.

« Le second moyen à l'aide duquel je m'assure de la volatilité du produit, est celui de la flamme de la *fiole d'épreuve* avec courant d'air, ainsi que je l'ai décrit ci-dessus. Si une portion du premier produit de la distillation du naphte, et par conséquent la plus volatile, est placée dans cette fiole et qu'on insuffle de l'air ordinaire à travers le tube qui s'enfonce au-dessous du niveau du liquide et qu'en même temps on approche une allumette enflammée à l'ouverture de l'autre tube, l'air, en s'échappant, enlèvera suffisamment de vapeur de liquide volatil, pour brûler avec une flamme blanche. Si on prend des échantillons à mesure qu'ils s'échappent de la cornue et à certains intervalles de temps, qu'on les introduise dans cette fiole, on observera que l'air brûle encore avec une flamme blanche après de nombreux essais ; mais à mesure que la température s'élèvera, on remarquera que la fiole présentera une flamme moins blanche qui passera de plus en plus au bleu de bas en haut, jusqu'à ce qu'enfin le sommet seul de cette flamme soit blanc, après quoi la blancheur disparaîtra et la flamme deviendra entièrement bleue. Enfin, si la distillation s'opère dans un alambic qui permette à la totalité du naphte de passer, on observera que lorsque l'opération aura été amenée à un certain point, la fiole d'épreuve ne donnera plus de flamme.

« J'ai trouvé parfois qu'il était avantageux de régler le changement du récipient sur l'observation de la flamme, suivant la volatilité du liquide demandé; on remarque en effet que tout ce qui passe à la seconde rectification du liquide volatil au-dessous de 90° donne une belle flamme blanche, et que vers 100° environ, moitié au plus de cette flamme est blanche..... »

Note n° 2.

SUR LES COULEURS DÉRIVÉES DU GOUDRON DE HOUILLE.

Note pour servir à l'histoire des découvertes scientifiques, par M. le docteur F.-F. RUNGE, *professeur de technologie à Oranienbourg.*

Le *Moniteur scientifique* publie dans son numéro du 15 juillet, le très-curieux document qu'on va lire :

Avant de se séparer, nous apprend M. Runge, le jury de l'Exposition de Londres de 1862 lui a accordé, à l'unanimité, une médaille de mérite, en souvenir de ses découvertes méconnues, quand il les a publiées, et qui, aujourd'hui, reçoivent un éclatant témoignage de leur valeur.

C'est pour expliquer la distinction dont il a été l'objet que M. Runge a écrit ce court historique dans cette lettre, qu'il a distribuée à ses amis et à tous ceux qu'il a pensé que cet historique intéresserait. Cette notice n'a donc été publiée dans aucun recueil, c'est une simple feuille volante en langue allemande que nous avons reçue ces jours-ci, et que nous avons prié M. Radau de vouloir bien nous traduire religieusement, désirant par cette publication témoigner de notre sympathie pour l'auteur, que nous nous rappelons fort bien avoir vu à Paris plusieurs fois en 1823, alors que plein d'ardeur pour les sciences, et pour la chimie en particulier, il venait puiser, auprès des savants de notre pays, ce feu sacré que la France seule sait donner. Dr Quesneville.

Lettre de M. Runge. — « Sachant que l'effet ordinaire du chlore sur les substances d'origine végétale ou animale

est d'en détruire les couleurs, ou de les blanchir, je ne fus pas médiocrement surpris en rencontrant, pour la première fois, un corps sur lequel le chlore agissait comme chromatogène, en donnant naissance à une véritable matière colorante.

« C'est ce qui m'arriva avec l'huile de goudron de houille, que j'essayai de débarrasser de son odeur désagréable en l'agitant avec une solution de chlorure de chaux (hypochlorite de chaux). L'odeur resta ; mais la solution limpide de chlorure de chaux, qui se déposa quand le mélange avait été quelque temps en repos, prit, à mon grand étonnement, une teinte vigoureuse bleu foncé, celle de l'ammoniure de cuivre.

« C'était un indice de l'existence d'un principe nouveau encore inconnu. Ayant poursuivi mes recherches, je trouvai que cette substance pouvait s'extraire de l'huile de goudron, au moyen des acides ; qu'étant isolée, elle prenait la forme d'un liquide incolore huileux, mais doué de propriétés basiques et donnant, avec les acides, des sels blancs qui tous, sous l'action d'une solution de chlorure de chaux, se coloraient toujours en violet. C'est pour cette raison que je donnai le nom de *kyanol* (blauœl) à ce principe, dont je décrivis les principales propriétés dans les *Annales de Poggendorff*. Je n'en citerai que les suivantes, comme nous intéressant plus particulièrement : le chlorure de chaux transforme le kyanol en un acide rouge, qui se combine avec certaines bases, en donnant naissance à une couleur bleue. C'est ainsi que la solution de chlorure de chaux a pour effet, comme nous l'avons déjà dit, de produire avec le kyanol un violet magnifique, qui, sous l'action des acides, passe au ponceau.

« D'autres chlorures produisent avec le kyanol des couleurs différentes. Ainsi, lorsqu'on ajoute du chlorure de cuivre au nitrate de kyanol, sur une plaque de porcelaine chauffée à 100 degrés centigrades, on voit naître une couleur vert foncé tournant au noir. La matière colorante contenue dans cette combinaison diffère essentiellement de celle dont il vient d'être question.

« L'action du chlorure d'or est encore plus frappante.

Sur une plaque de porcelaine à 100 degrés centigrades, enduite de chlorure d'or, une goutte de kyanol aqueux produit instantanément une tache pourprée à bords bleus. Une solution de chlorure d'or étant chauffée avec un excès d'une solution aqueuse de kyanol, il se forme un *liquide rouge de pourpre,* que les bases ne colorent pas en bleu. Le principe colorant est donc encore ici différent de celui qui se forme sous l'action du chlorure de chaux.

« Mais le chlore et ses combinaisons ne sont pas les seuls agents qui puissent transformer le kyanol; les combinaisons de l'oxygène produisent aussi cet effet. *C'est surtout l'acide chromique,* dont l'action est très-remarquable. Une goutte d'une solution hydrochlorique de kyanol, placée sur une plaque de porcelaine à 100 degrés, enduite de chromate rouge de potasse, produit une tache très-noire, qui renferme un *principe colorant rouge.*

« L'hydrochlorate de kyanol, étant imprimé sur du coton coloré par le chromate de plomb, produit, dans l'espace de douze heures, des dessins verts qui résistent au lavage.

« Même sans avoir subi préalablement l'action du chlore ou de l'oxygène, le kyanol peut produire des couleurs avec le concours d'un acide, mais seulement sur certaines substances déterminées. Ainsi, on avait versé par mégarde un peu d'une solution d'oxalate de kyanol sur divers morceaux de bois et d'étoffe. La plupart de ces objets ne se montraient que simplement mouillés, mais je vis avec étonnement que le bois de pin et la moelle de sureau avaient pris une couleur jaune foncée. Le papier, la toile, le coton, la soie et divers bois étaient restés incolores.

« En examinant la cause de la coloration du bois de pin, je trouvai qu'elle réside dans un principe particulier contenu dans ce bois. Comme très-digne d'attention, je dois faire remarquer que cette combinaison jaune du kyanol n'est point blanchie par le chlore, et que sa vertu colorante est telle que 20 pieds carrés (2 mètres carrés) de bois de pin furent colorés en jaune foncé par 1 grain (60 milligrammes) d'oxalate de kyanol. C'est ce qui a été con-

staté par l'expérience suivante : 1 grain d'oxalate de kyanol fut dissous dans 800 grains d'eau; puis on y introduisit 1,000 grains de copeaux très-fins, et on les vit se teindre en jaune foncé. Or, 1 pied carré de ces copeaux ne pesant pas plus de 100 grains, on en avait donc teint des deux côtés environ 10 pieds carrés avec 1 grain d'oxalate de kyanol.

« J'ai publié ces faits remarquables, avec une série d'autres relatifs à l'acide carbolique (acide phénique) et à divers principes découverts par moi dans le goudron de houille, dans les *Annales de Poggendorff*, année 1834. Ils étaient assez frappants pour exciter une certaine sensation parmi les chimistes; mais la plupart refusèrent d'y croire. M. Reichenbach, en Moravie, chimiste de mérite, à qui nous devons la découverte du créosote et de la paraffine, se laissa aller, dans son zèle aveugle, jusqu'à imprimer un grand mémoire où il prétendait prouver la nullité de mes découvertes. Je ne me fis pas faute de lui répondre comme il fallait. Mais tout cela n'aboutit à rien. et je ne réussis pas alors à faire accepter mes idées par le public.

«Enfin, dix ans plus tard, M. A.-W. Hofmann vint prouver, dans un écrit intitulé : *Analyse chimique des bases organiques contenues dans l'huile de houille* (Giessen, 1843), que toutes mes observations relatives à ce nouveau principe colorant étaient parfaitement exactes, et il y ajouta lui-même des faits nouveaux.

« Cet incident attira de nouveau mon attention sur un sujet que j'avais fini par abandonner à peu près entièrement, et comme je n'avais pas de doute sur son importance industrielle, je fis à la Chambre royale de commerce maritime, dont j'administrais alors la fabrique de produits chimiques à Oranienbourg, la proposition de traiter le goudron de houille en vue d'obtenir toutes ces matières nouvelles que je spécifiai, et de les exploiter sur une grande échelle. Tous mes efforts échouèrent devant le rapport d'un employé ignorant. Il m'arriva ici ce qui m'est arrivé aussi avec mes bougies de tourbe et de lignite (paraffine), dont j'adressai des échantillons par li-

vres, mais sans succès aucun. Aujourd'hui elles sont un article de commerce.

« Dans ces derniers temps, enfin, la découverte en question a fait aussi le chemin qu'elle devait faire, et elle a obtenu un succès immense. Différents chimistes ayant déjà montré la manière de préparer le kyanol par d'autres méthodes et lui ayant donné les noms d'aniline et de benzidam (?), l'Anglais Perkins réussit à le retirer lui-même, et les matières colorantes qu'il fournit, de l'huile légère de goudron de houille, au moyen de l'acide nitrique et de quelques autres réactifs, en quantités si considérables, que ces matières sont devenues un article de commerce.

« Aujourd'hui, M. Perkins offre aux regards du public de l'Exposition de Londres un bloc cylindrique de la matière colorante du kyanol (ou de l'aniline, comme on l'appelle à présent) haut de 50 centimètres et large de 23, provenant du traitement de 2,000 tonneaux de houille. Ce bloc de matière colorante suffirait pour teindre 500 kilogrammes de soie, d'après le rapport d'un journal; évaluation qui ne paraîtra pas exagérée, si on se rappelle la vertu tinctoriale du kyanol observée par moi sur un bois de pin.

« Voilà où nous a conduits cette découverte, dont les débuts ont été si chétifs quand elle s'est produite entre mes mains, il y a vingt-huit ans !

« Les jurés de l'Exposition, qui viennent de quitter Londres, se sont rappelé mes découvertes antérieures, et m'ont accordé à l'unanimité la médaille de mérite.

« Il est très-heureux que la nouvelle de mon succès m'ait encore trouvé vivant. »

Note n° 3.

Comme complément de la lettre précédente, nous croyons devoir donner *in extenso* le résumé fait par Berzelius des recherches de M. Runge sur le *kyanol*, résumé que nos lecteurs trouveront dans l'*Annuaire des Sciences chimiques par Berzelius*, *année* 1837.

Nouveaux produits de la distillation sèche, décrits par Runge.

« Runge (1) a étudié les différents produits de la distillation sèche des houilles, et est parvenu à séparer plusieurs substances de propriétés intéressantes, que je vais décrire ici.

CYANOLE.

« *Cyanole* ou *huile bleue* (le nom est dérivé de la propriété qu'elle a de se colorer en bleu, en absorbant de l'oxygène au moyen de l'hypochlorite de chaux basique). C'est une base salifiable, oléagineuse et volatile qu'on obtient de la manière suivante : on mêle ensemble 12 parties d'huile de houille, 2 parties de chaux et 50 parties d'eau et abandonne ce mélange pendant 8 heures, ayant soin de l'agiter souvent. Ensuite, on sépare de l'huile la solution aqueuse qui doit nous servir ici, et on la distille jusqu'à moitié. On sépare dans le produit distillé le cyanole de l'ammoniaque, de même que de trois autres corps oléagineux que *Runge* a nommés leucole, acide carbolique et pyrrole dont nous parlerons plus bas.

« A cet effet, on traite par de l'acide hydrochlorique en excès le produit distillé, tant à l'huile qu'à l'eau passée avec elle. Par la distillation, il se sépare maintenant de l'acide carbolique et du pyrrole, tandis que le cyanole et le leucole qui sont des bases salifiables restent combinées à l'acide. On continue la distillation jusqu'à ce que quelques gouttes du produit, traitées par de l'acide nitrique concentré, ne se colorent plus en rouge-brun ou jaune.

« Le résidu dans la cornue est jaune; on le sursature de soude caustique et distille; les bases passent alors accompagnées d'eau. On ajoute au produit de l'acide acétique en excès, et le soumet à une nouvelle distillation. On obtient de l'acétate de cyanol et de l'acétate de leucole avec de l'eau, et il reste de l'acétate d'ammoniaque dans la cornue. On interrompt la distillation, lors-

(1) *Poggend. Annal.* T. 31, p. 65 et 315, et t. 32, p. 308.

qu'une goutte du produit ne manifeste plus une teinte jaune sur un morceau de bois de pin. Pour séparer les deux bases l'une de l'autre, on les transforme en oxalates, ce que l'on opère par la distillation sur de l'acide oxalique, employé en quantité moindre qu'il n'est nécessaire, ou bien en y versant de nouvelles portions d'acétates, jusqu'à ce que tout l'acide oxalique se trouve saturé. L'acide acétique distille d'abord seul et si l'on ajoute les acétates en excès, aussi ces derniers.

« La masse saline restée dans la cornue est presque desséchée et contient un principe colorant brun, mêlé d'oxalate d'ammoniaque, de cyanole et de leucole ; on la pulvérise, la traite par un peu d'alcool de 85 0/0, et la recueille à part. Il dissout les deux bases oléagineuses combinées à l'acide oxalique et laisse le bioxalate d'ammoniaque ; par l'évaporation de l'alcool, ces oxalates cristallisent séparément. Cependant, pour les séparer plus aisément, on dissout le sel sec dans très-peu d'eau bouillante, jusqu'à saturation, et abandonne la solution à la cristallisation. Il se forme de belles aiguilles incolores, qui sont de l'oxalate de leucole ; au bout d'un certain temps, on aperçoit dans l'eau-mère restante de larges feuillets, dont la couleur tire sur le brun : c'est de l'oxalate de cyanole ; mais la préparation de ce dernier à l'état pur est bien plus difficile. Le sel de cyanole est parfaitement pur lorsque l'oxalate frotté sur la peau n'exhale plus l'odeur phosphorée qui caractérise les sels de leucole. Le principe colorant brun se sépare le plus aisément par la dissolution dans l'alcool, parce que, par l'évaporation, ce dernier emporte le principe colorant aux bords extrêmes du vase, ordinairement sous forme d'efflorescences, lorsqu'on distille ces oxalates avec une solution de potasse caustique ou de carbonate de soude, les bases passent accompagnées de vapeurs d'eau, et une grande partie se dissout aussi dans l'eau condensée, et s'en laisse extraire au moyen de l'éther, qui les dépose par l'évaporation spontanée. Le cyanole est doué des propriétés suivantes : c'est un liquide incolore et oléagineux, d'une odeur faible particulière et pas désagréa-

ble ; il est volatil et s'évapore aisément à l'air. Il renferme de l'azote, dont l'existence se laisse prouver facilement par la distillation sèche de son sulfate, où il se produit de l'ammoniaque. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et ces solutions ne se laissent pas évaporer, sans perte de cyanole. Il est sans réaction sur les couleurs végétales, et ses vapeurs ne produisent pas de nuages avec celles de l'acide hydrochlorique; mais il forme, avec les acides, des sels neutres, dont la plupart cristallisent; ses propriétés basiques ne sont pas, du reste, assez prononcées pour pouvoir séparer les oxydes du plus grand nombre des sels métalliques. Néanmoins, il trouble l'acétate de plomb, tant le sel neutre que le sel basique ; l'acide nitrique le décompose, mais non pas l'acide sulfurique, du moins pas au-dessous de + 100°. Les alcalis ne le détruisent guère, l'hypochlorite de chaux basique le transforme par l'oxydation en un acide, dont la combinaison prend une teinte violette très-belle avec la chaux en excès; cette couleur est changée en rouge par les acides, comme, en général, les couleurs végétales bleues. Une addition de chaux lui rend sa couleur bleue. Une trop grande quantité d'acide, de même que le chlore libre, détruisent l'acide et le transforment en une substance brune. L'opération réussit le mieux, si l'on emploie 2 parties de cyanole, 1 partie de chlorure de chaux et 20 parties d'eau. Une autre réaction caractéristique consiste dans sa propriété de colorer en jaune le bois de pin, même jusqu'en jaune foncé. — 1/500000 de grain de cyanole dans une goutte d'eau, produit déjà une coloration assez perceptible. Ce phénomène n'est pas dû à la fibrine, mais il provient d'une substance particulière contenue dans le bois et que l'on en peut extraire par l'alcool. Elle se trouve aussi dans la moelle de sureau, qui en est de même coloré. On la rencontre également dans plusieurs autres espèces de bois. La teinte jaune n'est point détruite par le chlore. Une solution éthérée de cyanole ne colore pas le bois en jaune, à moins qu'on y ajoute de l'acide hydrochlorique. Mais les solutions de sels de cyanole ont une action d'autant plus distincte

que les acides combinés à cette base sont plus forts. La chaleur leur relève la couleur. Le chlorure de chaux n'est point jauni par ces sels lorsque la base ne se trouve point en grand excès. Quand on ajoute à une solution de chlorure de chaux, desséchée sur un plat de porcelaine, une goutte d'un sel de cyanole, il se forme une tache jaune ; les solutions de cyanole produisent, au contraire, une marque bleue entremêlée de points roses.

« *Sels de cyanole.* — On les obtient le plus aisément, en saturant les acides avec cette base, ajoutée en excès, et abandonnant la solution à l'évaporation spontanée. Ils réagissent acide. *Le sulfate de cyanole* s'obtient sous forme d'une masse saline blanche, inaltérable à l'air. Il supporte + 100° sans se décomposer; mais à une température plus élevée, il se carbonise en dégageant de l'eau, de l'acide sulfureux et du sulfite d'ammoniaque. *Le nitrate de cyanole* cristallise en aiguilles incolores, qui se conservent aussi à l'air humide à une chaleur douce; il déflagre en laissant une masse charbonneuse. Il se dissout facilement dans l'eau, l'alcool et l'éther. La dissolution alcoolique évaporée laisse un sel brun, qui, redissous dans l'eau, perd cette couleur. Seul, le nitrate de cyanole supporte une température de + 100°; mais par la présence d'un sel de deutoxyde de cuivre, il se décompose, et la masse devient vert foncé. *L'hydrochlorate de cyanole* cristallise aisément et peut être purifié par la sublimation, où il laisse un faible résidu charbonneux. Il est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; chauffé doucement avec un nitrate ou un sel de deutoxyde de cuivre, il est décomposé. Il contient 20,63 d'acide hydrochlorique et 79,37 de cyanole. *L'oxalate de cyanole* cristallise dans l'eau, en larges feuillets ; la solution alcoolique présente de petites aiguilles groupées en étoiles. Il supporte une chaleur de + 100° sans se décomposer ; à une température plus élevée, il donne de l'eau et du cyanole, et il se sublime de l'oxalate de cyanole acide, légèrement coloré en jaune. Il se dissout moins facilement dans l'eau, l'alcool et l'éther que le sel précédent. Un grain d'oxalate de cyanole, dissous dans l'eau, suffit

pour colorer en jaune une surface de 20 pieds carrés de bois de pin. *L'acétate de cyanole* ne cristallise pas; mais il est facile à distiller avec de l'eau. Le cyanole ne se combine pas avec l'acide carbonique, et ses sels sont décomposés par les carbonates alcalins en dégageant de l'acide carbonique et du cyanole. »

Note n° 4.

FAITS RELATIFS AUX MATIÈRES COLORANTES DÉRIVÉES DE LA HOUILLE.

Note de MM. G. De Laire, Ch. Girard *et* P. Chapoteaut.

(Séance de l'Académie des Sciences du 3 décembre 1866).

« On sait que, dans la préparation industrielle de la rosaniline, on obtient un poids de cette substance qui n'est que le quart environ de celui du mélange d'aniline et de toluidine employé. A la vérité, on recueille à la distillation environ 40 p. 0/0 d'aniline mélangée d'un peu de toluidine, qui a échappé à la réaction; mais, en tenant compte de cette quantité qui n'a donné naissance à aucun produit de transformation, la rosaniline obtenue n'est jamais que la moitié au plus du poids de la toluidine et de l'aniline transformée.

« A quels produits cette dernière moitié, restée sans emploi utile, a-t-elle donné naissance? A ces corps qu'on obtient toujours comme résidus de la préparation de la rosaniline, et qui constituent une masse résineuse en apparence, mais en réalité douée de propriétés basiques, et dont la couleur, suivant le cas, varie entre le violet et le fauve. Il est facile de voir que cette masse n'est point une substance unique, mais un mélange de plusieurs; seulement elles sont toutes douées de propriétés si voisines, leurs caractères sont si peu distincts, qu'il semble presque impossible de les séparer lorsqu'elles ont été produites simultanément. Pour les étudier, nous avons donc cherché à les produire isolément; une fois produites, à les purifier et à opérer sur elles quelques réactions caractérisques propres à nous fixer sur leur nature.

L'analyse ne nous a servi qu'à contrôler les résultats ainsi obtenus, et il ne pouvait en être autrement, à cause du peu de différence entre les compositions centésimales de ces diverses matières.

« En suivant cette marche, nous sommes arrivés à établir, au moyen d'un grand nombre d'expériences :

« 1° Que 3 atomes de toluidine pure, soumis à l'action d'un agent déshydrogénant quelconque, perdent 6 atomes d'hydrogène, se soudent et donnent naissance à une base colorante jaune, qui est à la toluidine ce que la rosaniline est à un mélange déterminé de toluidine et d'aniline ;

« 2° Que 3 atomes d'aniline pure, soumis à l'action d'un agent déshydrogénant quelconque, perdent 6 atomes d'hydrogène, se soudent et donnent naissance à une base colorante violette, qui offre les mêmes relations avec son corps générateur que la rosaniline et la base jaune précitée avec les leurs ;

« 3° Que ces nouvelles bases, que nous proposerons d'appeler *chrysotoluidine* et *violaniline*, sont susceptibles d'échanger 3 atomes d'hydrogène contre 3 atomes des radicaux toluyle, phényle, éthyle, en donnant naissance à de nouveaux produits colorés, présentant avec elles les mêmes rapports que les produits de substitution éthylique, phénylique ou toluylique de la rosaniline avec la rosaniline ;

« 4° Que lorsqu'on soumet les monamines secondaires, diphénylique, ditoluydique, méthyphénylique, éthyphénilique, phényltoluydique, méthytoluydique, éthytoluydique, à l'action d'un corps déshydrogénant, 3 molécules de ces monamines secondaires perdent 6 atomes d'hydrogène, se soudent et engendrent ainsi directement les triamines substituées de la rosaniline, de la chrysotoluidine et de la violaniline.

« Les expériences que nous avons exécutées forment 3 séries de réactions parallèles, semblables chacune à chacune, soit par le résultat de la réaction, soit par la manière dont elle s'opère :

« 1° Action d'un corps oxydant sur une monamine primaire;

« 2° Action du même corps oxydant sur la monamine secondaire correspondante;

« 3° Action de la monamine primaire sur la triamine qui en dérive.

« Comme il est facile de le voir, nous n'avons fait, dans tout ce travail, qu'étendre et généraliser les vues si nettes et si claires de M. Hofmann sur la rosaniline et la rosaniline triphénylique. »

Voici la série obtenue par MM. De Laire, Girard et Chapoteaut :

Avec l'aniline.

$$\left.\begin{matrix} C^{12}H^{5}, NH^{2} + O^{2} \\ C^{12}H^{5}, NH^{2} + O^{2} \\ C^{12}H^{5}, NH^{2} + O^{2} \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} C^{12}H^{5}N \\ C^{12}H^{5}N \\ C^{12}H^{5}N \end{matrix}\right\} + 6\,HO = \underbrace{C^{36}H^{15}N^{3} + 6\,HO}_{\text{Violaniline.}}$$

Avec la toluidine.

$$\left.\begin{matrix} C^{14}H^{7}, NH^{2} + O^{2} \\ C^{14}H^{7}, NH^{2} + O^{2} \\ C^{14}H^{7}, NH^{2} + O^{2} \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} C^{14}H^{7}N \\ C^{14}H^{7}N \\ C^{14}H^{7}N \end{matrix}\right\} + 6\,HO = \underbrace{C^{42}H^{21}N^{3} + 6\,HO}_{\text{Chrysotoluidine.}}$$

Avec l'aniline et la toluidine.

$$\left.\begin{array}{l} C^{12}\,H^{5},\,N\,H^{2} + O^{2} \\ C^{14}\,H^{7},\,N\,H^{2} + O^{2} \\ C^{14}\,H^{7},\,N\,H^{2} + O^{2} \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} C^{12}\,H^{3}\,N \\ C^{14}\,H^{7}\,N \\ C^{14}\,H^{7}\,N \end{array}\right\} + 6\,H\,O = \underbrace{C^{40}\,H^{12}\,N^{3} + 6\,H\,O}_{\text{Rosaniline (Hofmann).}}$$

Avec la diphénylamine.

$$\left.\begin{array}{l} C^{24}\,H^{9},\,N\,H^{2} + O^{2} \\ C^{24}\,H^{9},\,N\,H^{2} + O^{2} \\ C^{24}\,H^{9},\,N\,H^{2} + O^{2} \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} C^{24}\,H^{9}\,N \\ C^{24}\,H^{9}\,N \\ C^{24}\,H^{9}\,N \end{array}\right\} + 6\,H\,O = \underbrace{C^{36}\,H^{12}\,(C^{12}\,H^{5})^{3}\,N^{3} + 6\,H\,O}_{\text{Violaniline triphénylique.}}$$

Avec la ditoluylamine.

$$\left.\begin{array}{l} C^{14}\,H^{13},\,N\,H^{2} + O^{2} \\ C^{14}\,H^{13},\,N\,H^{2} + O^{2} \\ C^{14}\,H^{13},\,N\,H^{2} + C^{2} \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} C^{14}\,H^{13}\,N \\ C^{14}\,H^{13}\,N \\ C^{14}\,H^{13}\,N \end{array}\right\} + 6\,H\,O = \underbrace{C^{42}\,H^{18}\,(C^{14}\,H^{7})^{3}\,N^{3} + 6\,H\,O}_{\text{Chrysotoluidine tritoluidinique.}}$$

Avec la toluylphénylamine et la diphénylamine.

$$\left.\begin{array}{l} C^{26}\,H^{11},\,N\,H^{2} + O^{2} \\ C^{26}\,H^{11},\,N\,H^{2} + O^{2} \\ C^{24}\,H^{9},\,N\,H^{2} + O^{2} \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} C^{26}\,H^{11}\,N \\ C^{26}\,H^{11}\,N \\ C^{24}\,H^{9}\,N \end{array}\right\} + 6\,H\,O = \underbrace{C^{40}\,H^{16}\,(C^{12}\,H^{5})^{3}\,N^{3} + 6\,H\,O}_{\text{Rosaniline triphénylique ou bleu d'aniline.}}$$

Comme ce tableau l'indique, lorsqu'un corps déshydrogénant (oxydant) réagit sur un alcali de la série phénylique, il tend à s'emparer de l'hydrogène de l'amidogène, et sous cette influence, 3 équivalents de l'alcali employé se soudent pour former une triamine, c'est-à-dire un corps alcalin contenant 3 éq. d'azote et pouvant former des sels monoacide, biacide ou triacide.

« On remarquera, dit M. Alfraise, dans les triamines ci-dessus, que, quoique donnant toutes des sels colorés, il n'y a que la *rosaniline* et la *rosaniline triphénylique* qui soient des *matières colorantes riches*; les autres n'ont pas paru dignes d'être exploitées, car MM. De Laire, Girard et Chapoteaut, n'ont pas fait breveter les moyens de les obtenir.

« Toutefois, nous ferons observer que la *chrysotoluidine* étant une triamine colorée en jaune, pourrait bien avoir quelques rapports avec la *rosotoluidine*, que M. Albert Roussille a décrite dans le bulletin de la Société chimique, novembre 1866, p. 354. — Cette rosotoluidine ne serait elle-même que le *rouge de toluidine* obtenu par M. Coupier avec la toluidine et la xylidine. » — *Moniteur scientifique*, mars 1867 (M. Alfraise).

Note n° 5.

Lettre de MM. Roquencourt *et* Dorot *à M. le Président de la Société industrielle de Mulhouse.*

Paris le 20 janvier 1863.

Monsieur le Président,

« Nous recevons la lettre que vous nous avez fait l'honneur de nous écrire le 3 décembre dernier (1862), et nous nous empressons de vous transmettre, en ce qui nous concerne, les renseignements que vous nous demandez.

« Les nouvelles couleurs d'aniline, parues en 1857 et 1859, qui ne se fabriquaient alors qu'en Angleterre, nous ont engagés à faire des recherches sur la coloration de l'aniline.

« Nous nous sommes reportés à ce qui avait été publié par les chimistes qui s'étaient occupés de cette matière, dans les réactions de laquelle ils avaient signalé le rouge d'abord, puis le violet et le bleu.

« Nous avons cherché à reproduire ces couleurs et à les appliquer à notre industrie.

« Berzélius ayant signalé les réactions colorées de l'aniline par les oxydants, nous avons poursuivi nos études dans ce sens, et sommes arrivés à produire des matières colorantes par les agents oxydants les plus répandus dans le commerce. A ces matières colorantes de nuances diverses, nous avons donné le nom générique d'*aniline oxydée*, pour indiquer leur origine.

« Notre intention n'était pas de produire ces couleurs pour les vendre, nous n'avions demandé un brevet que dans le but de prendre date et pour que l'on ne pût pas nous empêcher d'appliquer sur nos fleurs artificielles toutes les nouvelles couleurs d'aniline, qui effaçaient en brillant ce qui avait été jusqu'alors connu dans l'industrie.

« C'est pourquoi, après avoir officiellement appelé l'attention du commerce et de l'industrie sur ces matières et leur application, nous avons laissé tomber notre brevet dans le domaine public.

« Nous serions heureux, si les renseignements que nous vous transmettons pouvaient vous aider à atteindre le but que poursuit le comité de chimie de votre société, et vous prions d'agréer, etc.

« ROQUENCOURT et DOROT. »

De cette lettre il résulte que l'idée de l'oxydation de l'aniline pour en obtenir des matières colorantes applicables dans l'industrie, était incontestablement dans le domaine public, avant les brevets et leur additions, de MM. Renard frères, de Lyon, de M. Gerber-Keller et de MM. Depouilly frères.

Note nº 6.

EXAMEN FAIT PAR M. DELVAUX DU BREVET PRIS PAR MM. ROQUENCOURT ET DOROT, DE PARIS, LE 1er DÉCEMBRE 1858.

Nous soussigné, Georges-Auguste-Jules Delvaux, chimiste attaché au bureau des essais de l'école des mines, demeurant à Larue, commune de Chevilly (Seine), chargé d'examiner le brevet de Roquencourt et Dorot du 1er décembre 1858, relatant les réactions chimiques entre l'aniline et l'acide chromique, réactions produisant, suivant le brevet, diverses couleurs propres à la teinture des fleurs artificielles, avons fait les expériences dont les résultats sont consignés dans le présent rapport. Nous avons mélangé l'acide chromique du commerce, soit en dissolution dans l'eau, soit en cristaux, et l'aniline du commerce, en employant diverses proportions de ces deux corps. Nous avons toujours obtenu, à froid et à chaud, une matière colorante rouge.

Voici comment, jusqu'à présent, nous avons obtenu les meilleurs résultats : Nous avons dissous une partie d'acide chromique dans 18 à 20 parties d'eau ; puis nous avons ajouté une partie d'aniline. Au bout de quelques heures, il s'est formé un précipité noirâtre ; nous avons filtré : la liqueur, colorée en jaune-brun, laissée en repos, a encore déposé un précipité identique au premier ; au bout de plus de huit jours, en filtrant chaque jour, il se formait un nouveau précipité, mais la liqueur était rougeâtre.

Le précipité recueilli a été traité par l'eau bouillante, nous avons filtré et obtenu une dissolution teignant la soie et la laine en rouge plus ou moins violet ou terne. A la liqueur refroidie, nous avons ajouté de l'ammoniaque, nous avons filtré et obtenu une dissolution d'un beau rouge. On peut remplacer l'ammoniaque par le carbonate de soude.

Quel que soit l'excès de l'ammoniaque ou du carbonate de soude, la liqueur reste colorée en rouge. Cette réac-

tion paraît établir une différence entre cette matière colorante rouge et le sel de rosaniline; nous avons l'intention d'éclaircir ce point scientifique.

La teinture avec la dissolution ammoniacale se fait à froid ou à chaud.

Les échantillons joints au présent rapport ont été teints en employant la liqueur rouge ammoniacale obtenue par le procédé ci-dessus.

Nous pensons que la réaction se ferait parfaitement en prenant environ une partie acide chromique, vingt parties d'eau et deux parties d'aniline, c'est-à-dire un équivalent d'aniline (93,0), un équivalent d'acide chromique (30,80). Mais, nous le répétons, nous avons toujours obtenu une matière colorante rouge avec l'acide chromique et l'aniline, mélangées en différentes proportions avec ou sans eau.

Le point essentiel, *pour obtenir un bon résultat*, est d'employer beaucoup d'eau, afin de modérer l'action de l'acide chromique. L'excès d'aniline gêne pour la purification de la matière colorante rouge. En chauffant, la réaction se fait plus promptement, mais le rouge est moins beau et plus difficile à purifier.

Dans les expériences que nous avons faites avec l'acide chromique et l'aniline, expériences *qui nous ont toutes donné une matière colorante rouge*, nous avons employé des acides chromiques provenant de différents fabricants de produits chimiques : MM. Veron, Rousseau, Laurent et Casthelaz. En foi de quoi nous avons rédigé et signé le présent rapport.

Larue, le 29 avril 1865.

Signé : GEORGES DELVAUX.

Note n° 7.

RECHERCHES SUR LES MATIÈRES COLORANTES DÉRIVÉES DE L'ANILINE.

Par M. A.-W. Hofmann.

De la rosaniline.

« .... La matière colorante rouge de l'aniline et ses composés salins paraissent avoir été obtenus pour la première fois à l'état de pureté par mon ami et ancien élève M. Edw. Chambers-Nicholson, fabricant aussi distingué par son érudition scientifique que par l'habile et persistante énergie qui lui ont permis, à plusieurs reprises, de rendre les résultats de recherches purement scientifiques utiles aux intérêts de l'industrie.

« C'est avec une rare libéralité que M. Nicholson a mis à ma disposition, non-seulement une suite très-complète des magnifiques composés qu'il prépare, mais aussi les observations nombreuses et précises qu'il a accumulées sur ce sujet dans des expériences prolongées. C'est donc grâce à l'obligeance de M. Nicholson que j'ai été à même d'aborder l'étude de ces corps remarquables. M. Nicholson désigne la base pure de la matière colorante sous le nom de *roséine*, qui paraît parfaitement approprié, puisque cette substance qui fournit des solutions d'un si beau rose, est absolument blanche à l'état solide. Toutefois, comme le corps dont il s'agit paraît être le prototype de toute une série de pareils composés, qu'on peut obtenir par l'application de méthodes semblables aux homologues et probablement aux analogues de l'aniline, il serait utile de rappeler l'origine de cette substance par son nom même. Je propose donc le nom de *rosaniline* pour la nouvelle base.

« *Rosaniline.* — La matière première qui se prête admirablement à l'extraction de cette base est l'acétate, qui s'emploie généralement en teinture, acétate que M. Nicholson prépare à l'état de pureté parfaite. La solution

bouillante de ce sel, décomposée par un grand excès d'ammoniaque, fournit un précipité cristallin d'une couleur rougeâtre qui constitue la base à l'état d'assez grande pureté.

« Le liquide incolore, séparé par filtration du précipité, dépose, par le refroidissement, des aiguilles et tablettes cristallines parfaitement blanches. C'est la rosaniline parfaitement pure. Malheureusement, la solubilité de la base dans l'ammoniaque, ou même dans l'eau bouillante, est extrêmement faible, de manière qu'on n'obtient qu'une très-petite quantité du composé dans la condition absolument incolore. La rosaniline est un peu plus soluble dans l'alcool ; le liquide possède une couleur rouge foncé ; elle est insoluble dans l'éther. Exposée à l'action de l'air atmosphérique, la base devient rapidement rose et finit par prendre une teinte rouge foncé. Pendant ce changement de couleur, on n'observe pas de variation de poids sensible. A la température de 100 degrés, la rosaniline perd rapidement une faible quantité d'eau d'interposition ; on peut ensuite chauffer à 130 degrés, sans qu'elle change de poids ; à une température plus élevée, la rosaniline se décompose en dégageant un liquide huileux formé principalement d'aniline, et en laissant une masse charbonneuse comme résidu.

« La combustion de la rosaniline a conduit à la formule :

$$C^{20}H^{21}Az^3O = C^{20}H^{19}Az^3, H^2O,$$

ou bien $C^{40}H^{21}N^3O^2 = C^{40}H^{19}N^3 2HO$. (Notat. ordin.)

qui a été corroborée par l'examen de nombreux sels et dérivés bien caractérisés.

« La rosaniline est une base puissante, bien définie, qui forme plusieurs séries de sels, presque tous remarquables par leur facilité de cristallisation. Les proportions dans lesquelles cette substance s'unit aux acides, lui assignent les caractères d'une triamine triacide. Comme plusieurs autres triamines que j'ai examinées, elle paraît être capable de produire trois classes de sels, savoir :

$C^{20}H^{19}Az^3, HCl$,	ou bien $C^{40}H^{19}N^3, HCl$.	(Notation ordinaire).
$C^{20}H^{19}Az^{3'}, 2HCl$,	— $C^{40}H^{19}N^3, 2HCl$.	
$C^{23}H^{19}Az^{3''}, 3HCl$,	— $C^{40}H^{19}N^3, 3HCl$.	

« Cependant, jusqu'à présent je n'ai réussi à former que les représentants de la 1re et de la 3e classe. Les prédilections de la rosaniline sont essentiellement monoacides. Les sels à 1 équivalent d'acide sont des composés extrêmement stables. Je les ai fait cristalliser quatre ou cinq fois sans les altérer en aucune façon. Les sels à 1 équivalent d'acide présentent la plupart, à la lumière réfléchie, l'aspect vert métallique des ailes de cantharide. Vus par transmissions, les cristaux sont rouges, devenant opaques lorsqu'ils acquièrent certaines dimensions.

« Les solutions de ces sels dans l'eau ou l'alcool possèdent la magnifique couleur cramoisie qui a fait la renommée de cette matière. Les sels à 3 équivalents d'acide sont, au contraire, d'un brun jaunâtre, à l'état solide comme en solution. Ils sont beaucoup plus solubles dans l'eau et l'alcool que les sels monoacides, qui, la plupart, sont naturellement peu solubles. Les deux classes de sels de rosaniline cristallisent aisément, surtout les composés monoacides. M. Nicholson en a obtenu plusieurs en cristaux parfaitement définis, qui sont actuellement entre les mains de M. Quintino Sella, pour être examinés au point de vue cristallographique.

« *Chlorures.* — Ces sels, et plus spécialement le sel monoacide, ont servi particulièrement à déterminer la formule de la rosaniline. Préparé, soit par l'action de l'acide chlorhydrique, soit au moyen du chlorure d'ammonium, ce sel se dépose de sa solution bouillante en tablettes rhombiques bien définies, souvent réunies sous forme étoilée. Le chlorure est difficilement soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Ce sel retient une petite quantité d'eau à 100 degrés, mais devient anhydre à 130 degrés. A cette température, il contient :

$C^{20}H^{19}Az^{3}, HCl$, ou bien $C^{40}H^{19}N^{3}, HCl$. (Notation ordin.)

« Comme la plupart des sels de rosaniline, il est très-hygroscopique, caractère qu'il ne fallait pas perdre de vue dans l'analyse de ces composés. Le chlorure monoacide se dissout plus aisément dans l'acide chlorhydrique

moyennement dilué que dans l'eau. Si la solution, légèrement chauffée, est mélangée avec de l'acide chlorhydrique très-concentré, elle se solidifie par le refroidissement en un réseau de magnifiques aiguilles d'un brun-rouge, qu'il faut laver avec de l'acide chlorhydrique concentré et sécher dans le vide sur de l'acide sulfurique et de la chaux. L'eau les décompose en reproduisant le composé monoacide. Le sel obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique concentré est le composé à 3 équivalents d'acide, savoir :

$$C^{20}H^{19}Az^3, 3HCl, \text{ ou bien } C^{40}H^{19}N^3, 3HCl.$$

« Exposé à 100 degrés, ce sel perd graduellement son acide ; les cristaux bruns deviennent d'un bleu indigo, et, si on les maintient à cette température jusqu'à ce que leur poids devienne constant, le sel vert primitif à 1 équivalent d'acide est régénéré, comme il a été constaté par l'analyse. Peut-être la coloration bleue indique-t-elle la formation éphémère d'un composé intermédiaire diacide. Les deux chlorures se combinent avec le dichlorure de platine. Les composés ainsi produits étant incristallisables ne s'obtiennent pas facilement à l'état de pureté. D'après la détermination du platine, qui n'a donné que des résultats approximatifs, j'attribue à ces sels respectivement les compositions suivantes :

$$C^{20}H^{19}Az^3, HCl, PtCl^2, \text{ ou bien } C^{40}H^{19}N^3, HCl, PtCl^2$$

(Notation ordinaire).

$$C^{20}H^{19}Az^3, 3HCl, 3PtCl, \text{ ou bien } C^{40}H^{19}N^3, 3HCl, 3PtCl^2$$

(Notation ordinaire).

« Le *bromure de rosaniline* ressemble, sous tous les rapports, au chlorure. Il est encore moins soluble que ce dernier. Desséché à 130 degrés, ce sel renferme :

$$C^{20}H^{19}Az^3HBr, \text{ ou bien } C^{40}H^{19}N^3, HBr.$$

« Le *sulfate de rosaniline* s'obtient aisément en dissolvant la base libre dans l'acide sulfurique dilué et bouillant. Par le refroidissement, ce sel se dépose en cristaux verts à reflet métallique, qu'une seule recristallisation suffit

pour purifier parfaitement. Il est difficilement soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. A 130 degrés, température à laquelle il perd une petite quantité d'eau, la composition de ce sel est :

$$\left.\begin{matrix} C^{29}H^{19}Az^3,H \\ C^{20}H^{19}Az^3,H \end{matrix}\right\} SO^4$$

ou bien $2\,[C^{40}H^{19}N^3] + 2\,[SO^3,HO]$ (Notation ordinaire).

« Le sulfate acide cristallise difficilement ; je ne l'ai pas analysé.

« *Oxalate de rosaniline.* — Sa prépartion et ses propriétés sont tout à fait semblables à celles du sulfate. Ce sel retient à 100 degrés 1 équivalent d'eau, et, à cette température, est représenté par la formule :

$$\left.\begin{matrix} C^{20}H^{19}Az^3,H \\ C^{20}H^{19}Az^3,H \end{matrix}\right\} C^2O^4,H^2O,$$

ou bien $2\,[C^{40}H^{19}N^3] + 2\,[C^2O^3H^2O^2]$ (Notation ordinaire).

« L'eau peut être enlevée à un degré de chaleur plus élevé, mais la température à laquelle elle est expulsée et celle à laquelle l'oxalate entre en décomposition sont si voisines l'une de l'autre, qu'il n'est pas bien facile d'obtenir le sel à l'état anhydre. Je n'ai pas réussi à préparer un oxalate contenant une plus grande proportion d'acide.

« *Acétate de rosaniline.* — Ce sel est probablement le plus beau de la série. M. Nicholson l'a obtenu en cristaux d'un quart de pouce d'épaisseur, qui, soumis à l'analyse, ont été reconnus pour être de l'acétate monoacide à l'état de pureté :

$C^{20}H^{19}Az^3,HC^2H^3O^2$, ou bien $C^{40}H^{19}N^3,C^4H^4O^4$ (Not. ord.)

« L'acétate est un des sels les plus solubles dans l'eau et dans l'alcool. On ne peut pas le faire recristalliser d'une manière convenable.

« Le *formiate de rosaniline* est semblable à l'acétate.

Parmi les autres sels que forme cette base, je mentionnerai le *chromate*, qu'on obtient par l'addition du bichromate de potassium à la solution de l'acétate, sous

forme d'un précipité rouge-brique, se changeant, par l'action de l'eau bouillante, en une poudre verte cristalline, presque insoluble. Le *picrate* mérite encore d'être mentionné. Il cristallise en magnifiques aiguilles rougeâtres, aussi très-difficilement solubles dans l'eau.

« Quelque nombreux et variés que soient les résultats analytiques qui viennent à l'appui de la formule de la rosaniline et de ses composés, il paraissait désirable de corroborer l'expression dérivée de la simple analyse par des expériences additionnelles. Dans ce but, j'ai étudié les produits de décomposition de la rosaniline, qui sont à la fois nombreux et intéressants. Je me bornerai aujourd'hui à signaler une ou deux transformations de ce composé, qui paraissent dignes d'intérêt, non-seulement parce qu'elles confirment la formule que je viens de proposer, mais aussi parce qu'elles mettent en lumière la nature de la classe de substances à laquelle appartient la rosaniline.

« *Action des agents réducteurs sur la rosaniline.* — Cette réaction paraissait devoir fournir le moyen le plus simple de contrôler la formule de la matière colorante, prévision qui n'a pas manqué de se réaliser.

« La rosaniline est rapidement attaquée par l'hydrogène à l'état naissant ou par l'hydrogène sulfuré. Une solution de la base dans l'acide chlorhydrique, étant laissée en contact avec du zinc métallique, est bientôt décolorée. Le liquide ainsi obtenu contient, outre du chlorure de zinc, le chlorure d'une nouvelle triamine qui est parfaitement incolore à l'état libre comme en combinaison saline. Je propose de lui donner le nom de *leucaniline*. La séparation du nouveau composé d'avec le zinc est longue et pénible; je préfère donc le préparer par l'action du sulfure d'ammonium.

« Un sel de rosaniline, étant en digestion pendant quelque temps avec du sulfure d'ammonium, fournit une masse fondue se solidifiant, par le refroidissement, en une matière cassante à peine cristalline, qui constitue la leucaniline à l'état presque pur. Cependant, il n'est pas nécessaire d'employer, pour la préparation de ce com-

posé, un sel de rosaniline pur. Généralement, j'ai préparé la leucaniline au moyen des produits commerciaux qu'on vend sous le nom de *Fuchsine* ou de *Magenta*. Pour purifier le produit ainsi obtenu, la masse jaune résineuse est réduite en poudre, lavée avec de l'eau pour enlever le sulfure d'ammonium, et dissoute dans l'acide chlorhydrique dilué pour séparer le soufre et les impuretés.

« La solution brun foncé ainsi obtenue fournit, avec l'acide chlorhydrique concentré, un abondant précipité cristallin qui, suivant le degré de pureté de la matière colorante du commerce qu'on a employée, est brun ou jaune. Des lavages prolongés à l'acide chlorhydrique concentré, dans lequel le précipité est presque insoluble, permettent de le purifier jusqu'à un certain point. Mais, dans la plupart des cas, il est nécessaire de répéter une ou deux fois l'opération précédente, c'est-à-dire de dissoudre dans l'acide chlorhydrique dilué et de précipiter par l'acide concentré. Si, avant de faire la dernière addition d'acide chlorhydrique concentré, on chauffe la solution à l'ébullition, le liquide reste clair, et le nouveau chlorure se sépare par le refroidissement sous forme de cristaux. Ceux-ci sont des tablettes rectangulaires parfaitement bien formées, mais toujours très-petites, très-souvent d'un blanc éclatant. Une nouvelle cristallisation dans l'eau, où ils sont extrêmement solubles, suffit pour les purifier. On peut également dissoudre le sel dans l'alcool et le précipiter par l'éther, dans lequel il est tout-à-fait insoluble.

« Le chlorure ainsi purifié fournit, par l'addition de l'ammoniaque, la leucaniline à l'état de poudre d'une blancheur parfaite, qui prend une faible teinte rose lorsqu'on l'abandonne pendant quelque temps au contact de l'atmosphère du laboratoire. Elle est à peine soluble dans l'eau froide et très-peu dans l'eau bouillante, d'où elle se sépare par le refroidissement sous forme de petits cristaux. Elle est très-soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther; je n'ai pas réussi à l'obtenir en beaux cristaux, au moyen de ces dissolvants. Le meilleur dissolvant paraît être une solution du chlorure décrit ci-

dessus, dans laquelle la leucaniline est franchement soluble, et d'où elle se sépare par le refroidissement sous forme d'aiguilles entrelacées qui sont fréquemment réunies en groupes arrondis. La leucaniline peut être desséchée dans le vide sur l'acide sulfurique, sans changer de couleur. Lorsqu'on la chauffe avec précaution, elle devient rouge, et à 100 degrés fond en un liquide transparent rouge foncé, qui, par le refroidissement, se solidifie en une masse moins colorée. La leucaniline est anhydre; l'analyse de cette substance desséchée dans le vide et à 100 degrés a fourni des résultats qui correspondent à la formule

$$C^{20}H^{21}N^3, \text{ ou bien } C^{40}H^{21}N^3 \text{ (Notation ordinaire.)}$$

« Cette formule a été vérifiée par l'examen du chlorure déjà mentionné, d'un sel de platine parfaitement cristallisé, et enfin du nitrate, qu'on peut également obtenir en beaux cristaux.

« *Chlorure de leucaniline.* — La préparation de ce composé a déjà été exposée ci-dessus. Il est triacide et retient, après dessiccation dans le vide, 1 équivalent d'eau. Sa formule est

$$C^{20}H^{21}N^3, 3HCl + H^2O,$$

ou bien $C^{40}H^{21}N^3, 3HCl + 2[HO]$. (Notation ordinaire.)

« Ce sel ne peut pas être desséché à 100 degrés, du moins au contact de l'air; mais on peut éliminer l'eau, quoique avec difficulté, en le maintenant pendant assez longtemps à 100 degrés dans un courant d'hydrogène. C'est en vain que j'ai cherché à convertir ce composé en un sel contenant moins d'acide, en faisant bouillir sa solution avec un excès de leucaniline. Cette solution dépose par le refroidissement sa base en cristaux magnifiques, le sel triacide restant en dissolution.

« *Sel platinique de leucaniline.* — En ajoutant du dichlorure à une solution modérément concentrée et tiède du chlorure de la base, il se sépare par le refroidissement un très-beau sel de platine d'un jaune orangé brillant, sous forme de prismes bien définis, généralement groupés

en étoiles triangulaires. Ce sel est difficilement soluble dans l'eau froide ; l'eau bouillante le décompose; à 100 degrés, il retient 1 équivalent d'eau qu'on peut chasser, quoique avec difficulté, à une température plus élevée. Plusieurs analyses de ce magnifique composé m'ont conduit à la formule

$$C^{20}H^{21}N^3, 3HCl, 3PtCl^2 + H^2O,$$

ou bien $C^{40}H^{21}N^3, 3HCl, 3PtCl^2 + 2HO$. (Notat. ordin.)

« *Nitrate.* — Aiguilles blanches, bien formées, solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther. Le sel est assez difficilement soluble dans l'acide nitrique ; desséché dans le vide, il contient

$$C^{20}H^{21}N^3, 3HNO^3 + H^2O,$$

ou bien $C^{40}H^{21}N^3, 3[NO^5, HO] + 2HO$. (Notation ordin.)

« Je n'ai pas réussi à séparer l'eau de cristallisation, le sel étant décomposé à 100 degrés. Les sels de leucaniline sont en général bien cristallisés; ils sont tous très-solubles dans l'eau et se précipitent de leurs solutions aqueuses par l'addition de leurs acides respectifs. Le sulfate est remarquable par la facilité avec laquelle il cristallise. J'ai soumis la leucaniline à l'action du disulfure de carbone, du chlorure de benzoïle et de plusieurs autres agents. Dans chacun de ces cas, la leucaniline est promptement attaquée en donnant naissance à de nouveaux composés dont quelques-uns ont un pouvoir cristallin considérable. L'étude de ces substances n'appartient pas à la présente communication. La note que j'ai l'honneur de présenter aujourd'hui à l'Académie n'a pour but que de fixer la composition des deux nouvelles bases, et la relation qui existe entre elles. Cette relation, comme le prouve un coup-d'œil jeté sur leurs formules, est de l'ordre le plus simple. A l'état anhydre, les deux substances contiennent respectivement.

Rosaniline. . $C^{20}H^{19}N^3$, ou bien $C^{40}H^{19}N^3$. (Notat. ordin.)
Leucaniline.. $C^{20}H^{21}N^3$, — $C^{40}H^{21}N^3$. —

« La leucaniline ne diffère de la rosaniline que par deux

équivalents d'hydrogène en plus. On observe entre ces deux bases la même relation qu'entre l'indigo bleu et l'indigo blanc.

Indigo bleu. . . . . $C^{16}H^{10}N^2O^2$
Indigo blanc. . . . $C^{16}H^{12}N^2O^2$
ou bien : $2[C^{16}H^5NO^2] = C^{32}H^{10}N^2O^4$. (Notat. ordin.)
$C^{32}H^{12}N^2O^4 = C^{32}H^{12}N^2O^4$. —

« Comme on pouvait s'y attendre, la leucaniline est facilement retransformée en rosaniline par les agents oxydants. La réaction réussit parfaitement avec le peroxyde de baryum, le perchlorure de fer et surtout le chromate de potassium. En chauffant avec précaution la solution incolore du chlorure avec un de ces agents, le liquide prend rapidement la belle couleur cramoisie des sels de rosaniline. Cependant il faut éviter un excès de l'agent oxydant pour que l'action n'aille pas trop loin, auquel cas la rosaniline régénérée serait transformée en produits d'une oxydation ultérieure. La rosaniline, aussi bien que la leucaniline, étant soumise à une ébullition prolongée avec des composés riches en oxygène, se change en une poudre brune amorphe dont j'ignore encore la composition.

« Les deux bases que j'ai décrites dans les pages précédentes sont les prototypes de deux séries de matières colorantes homologues qu'on ne peut manquer d'obtenir avec les homologues de l'aniline. La toluidine produit en effet des bases parfaitement semblables. Je n'ai pas examiné dans la présente note la nature de la réaction qui transforme l'aniline en rosaniline. Dans la plupart des procédés, la formation de cette substance est accompagnée de celle de plusieurs autres bases, dont l'étude n'est pas encore achevée. Jusqu'à présent je ne suis pas non plus en mesure d'émettre une opinion sur la constitution des nouveaux composés, quelque attrayant qu'il soit de s'engager dans la spéculation. C'est dans l'espoir de rendre les formules des nouvelles bases plus transparentes que j'examine en ce moment les produits de leur décomposition. Cette étude n'est pas encore com-

plète ; mais dès à présent je puis annoncer que la rosaniline et la leucaniline en solution nitrique sont toutes deux attaquées d'une manière très-énergique par l'acide nitreux, en produisant de nouvelles bases dont les composés platiniques se distinguent par leurs propriétés fulminantes, lesquelles se manifestent au contact de l'eau bouillante et même de l'ammoniaque à la température ordinaire. Au nombre des dérivés de la rosaniline, je dois aussi mentionner une magnifique base cristalline qui se trouve associée à l'aniline parmi les produits de la distillation sèche de la matière colorante.

« Je me propose de poursuivre cette étude et d'en présenter les résultats à l'Académie dans une communication ultérieure. »

Nous croyons devoir faire suivre le travail de M. Hofmann, de la note ci-après relative à la *rosaniline cyanée*, base nouvelle découverte par M. Hugo Muller, en traitant la rosaniline par le cyanure de potassium.

Note nº 8.

SUR LA ROSANILINE CYANÉE.

Par M. Hugo Muller (1).

« La *rosaniline cyanée* est une nouvelle base incolore résultant de l'action du cyanure de potassium sur un sel de rosaniline. Pour la préparer, on mélange des solutions aqueuses d'acétate de rosaniline et de cyanure potassique ; au bout d'un certain temps, la coloration rouge disparaît graduellement et il se forme un précipité blanc cristallin qui est la nouvelle base. On peut aussi opérer sous l'influence de l'alcool ; le produit brut est purifié par dissolution dans l'acide chlorhydrique et précipitation à chaud par de l'ammoniaque étendue mélangée d'une petite quantité de cyanure de potassium.

« La *rosaniline cyanée* pure n'est que faiblement soluble dans l'alcool bouillant et presque insoluble dans

(1) *Société chimique de Londres.* Séance du 15 mars 1866.

l'eau. En la précipitant d'une solution saline (telle que l'hydrochlorate, par exemple), elle se présente sous forme d'un précipité blanc caillebotté ou laiteux, semblable à du chlorure d'argent, et prend une teinte rose lorsqu'on l'expose au soleil. Dans ce nouveau composé, les propriétés du cyanogène sont entièrement masquées. La base, dont la formule paraît être ($C^{21}H^{20}N^4$), quoique formant des sels avec divers acides, n'est point susceptible de se combiner avec l'acide acétique. La *rosaniline cyanée* présente une relation intéressante avec la leucaniline, cette dernière contenant 1 atome d'hydrogène à la place du cyanogène :

$$\underbrace{C^{20}H^{21}N^3}_{\text{Leucaniline.}} - H + CN = C^{20}H^{20}N^3CN = \underbrace{C^{21}H^{20}N^4}_{\text{Rosaniline cyanée.}}$$

On peut régénérer, mais cependant avec quelques difficultés, la rosaniline colorée, en faisant agir des alcalis énergiques ou la chaleur sur la rosaniline cyanée incolore. M. Hugo Müller pense que la production de cette dernière pourrait être utilisée pour évaluer quantitativement la valeur commerciale des rouges d'aniline. »

Note n° 9.

BLEU D'ANILINE.

Procédé indiqué par M. Ch. Girard, — *dans le procès du bleu d'aniline, en Angleterre* (*Renard contre Levenstein*) (1).

« Nous prenons, dit M. Ch. Girard, interrogé par M. Jessel, la couleur rouge d'aniline purifiée, et nous la chauffons pendant 4 ou 5 heures avec de l'aniline ; nous obtenons ainsi une masse violette. Cette masse est traitée par de l'acide plus ou moins concentré, suivant que nous voulons obtenir une matière plus ou moins bleue. Pour avoir le violet, il faut de l'acide très-étendu ; celui-ci doit être plus concentré, si l'on veut obtenir le bleu. Dans

(1) *Moniteur scientifique*. T. 7, 193e livr., 1er janvier 1865.

tous les cas, la masse est bouillie avec l'acide. La matière tinctoriale rouge d'aniline peut être employée avec succès sous toutes ses formes, pourvu qu'elle soit bien purifiée de substances étrangères. Nous employons l'aniline du commerce qui ne contient aucun sel. La couleur rouge d'aniline peut renfermer un peu de chlore. Nous avons employé le chlorure de rosaniline, et tout aussi bien, les autres sels, l'acétate et le sulfate, par exemple. Nous avons reconnu qu'ils réussissaient tous.

« ..... Pour préparer le bleu, nous avons employé le chlorure de rosaniline.

« ..... Je puis dire maintenant que j'emploie le chlorure en le traitant par l'acide sulfurique. »

..... M. De Laire, interrogé, ajoute que le bleu peut être préparé avec le nitrate et l'arséniate.

Note nº 10.

MATIÈRES COLORANTES DÉRIVÉES DE LA MÉTHYLANILINE.

Par M. Lauth.

« La transformation de l'aniline en matières colorantes si belles, si variées, m'a paru devoir rendre intéressante l'étude de la méthylaniline sous ce même rapport.

« J'ai préparé la méthylanile $N \left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^{5} \\ C^{2}\ H^{3} \\ \quad H \end{array} \right.$ au moyen de l'iodure de méthyle et de l'aniline.

« L'iodhydrate de méthylaniline recristallisé, décomposé par la soude, puis distillé, a fourni une méthylaniline suffisamment pure, qui a été soumise aux divers agents généralement employés pour transformer l'aniline en matière colorante.

« Le bichromate de potasse mis en présence de chlorhydrate de méthylaniline dans les conditions où l'on se place pour la fabrication du violet d'aniline, a donné naissance à un précipité d'un bleu foncé, qui après avoir été bien lavé, dissous dans l'eau bouillante, précipité par le sel marin, a été dissous dans l'alcool faible.

« La solution d'un bleu violeté très-riche teint parfaitement la soie, la laine et le coton albuminé. Les nuances ainsi obtenues sont très-belles, mais n'ont aucune solidité. Le contact de l'air, les acides même assez étendus, font virer ces couleurs au gris, et peu à peu au jaune sale. Les alcalis ne modifient pas la couleur.

« Le chlorure de chaux agit sur le chlorhydrate de méthylaniline d'une toute autre manière. Le mélange des liqueurs est d'un beau bleu, mais cette couleur, comme aussi le précipité qui se forme au sein de la solution, devient verte au contact des acides. On peut très-bien teindre en vert avec ce colorant, mais la couleur passe au bleu par un simple lavage à l'eau. C'est probablement un acide vert, dont les sels sont bleus. Ce corps se rapproche donc des bleus et verts d'aniline de MM Kopp et Calvert. Cependant la nuance des bleus de méthylaniline est beaucoup plus pure et plus vive que celle des composés d'aniline.

« Le bichlorure de mercure anhydre, chauffé à 90° avec de la méthylaniline anhydre, n'a pas donné naissance à des matières colorantes comme l'aniline dans les mêmes conditions. Cependant, il y a eu réaction : le mercure a été réduit, et il s'est formé une résine jaunâtre, d'où l'eau n'a extrait aucune couleur.

« Le nitrate de mercure agit très-énergiquement sur la méthylaniline. Le produit de l'opération, traité par l'eau bouillante, a cédé à ce véhicule une matière verte, analogue à celles que j'ai déjà mentionnées ; le résidu, résinoïde, se dissout dans l'alcool avec une couleur bleue violetée assez belle ; le contact des acides la fait passer au jaune ; les alcalis ramènent la nuance primitive.

« L'acide nitrique, mis en présence de la méthylaniline dans les conditions où il forme du rouge avec l'aniline, agit très-énergiquement : il y a un dégagement de gaz très-abondant. La masse noirâtre épuisée par l'eau bouillante lui cède une matière verte qui devient par les alcalis d'abord bleue, ensuite jaune.

« Enfin l'acide arsénique, chauffé avec la méthylaniline, donne naissance à un violet d'une très-grande richesse.

Ce corps est complétement soluble dans l'eau, d'où il est précipité par les dissolutions salines. Il se dissout parfaitement dans l'alcool, l'acide acétique, etc., en donnant des solutions d'un violet-bleu d'une pureté qui ne laisse rien à désirer.

« Les acides forts font passer cette couleur au jaune : les alcalis ramènent la couleur primitive.

« Malheureusement, cette couleur si belle n'a aucune solidité à l'air.

« Toutes les couleurs que j'ai obtenues avec la méthylaniline ne résistent pas à l'action de la lumière ; la molécule méthyle semble donc devoir être rejetée dans la formation des matières colorantes artificielles.

« Il est assez remarquable que la méthylaniline, dans aucun des cas dont j'ai parlé, ne donne naissance à une matière colorante rouge, tandis que dans les mêmes conditions ($ClHg$; $AzO^5.HgO$; $AzO^5.HO$; AsO^5.), l'aniline en donne si facilement.

« Il est curieux également de voir que les trois agents types dont on se sert pour faire le rouge d'aniline, donnent avec la méthylaniline trois réactions tout à fait différentes. En observant que la méthylaniline diffère très-peu sous presque tous les rapports de l'aniline, on trouve dans ces faits un argument puissant en faveur de l'opinion de ceux qui soutiennent que les rouges d'aniline sont différents les uns des autres quand les corps qui ont servi à les engendrer appartiennent à des types différents. »

Note nº 11.

MAUVÉINE ET SES SELS.

Recherches de M. W.-H. PERKIN.

(*Annalen der chemie und pharm.* T. 131, p. 201).

La matière colorante violette obtenue par la réaction du bichromate de potasse sur le sulfate d'aniline (voir le procédé Perkin, tome II, chapitre IV, page 25), est le sulfate d'une nouvelle base que M. Perkin appelle *Mauvéine*.

M. Perkin prépare la mauvéine en ajoutant à une solution bouillante de violet d'aniline cristallisé (tel qu'il se trouve actuellement dans le commerce), une solution de soude caustique. La nuance pourpre de la liqueur passe immédiatement au bleu violacé, et, en abandonnant le tout, il se dépose un corps cristallin, qui, lavé d'abord avec de l'alcool, puis avec de l'eau et séché, ressemble assez à de la poudre de fer oligiste noir et brillant. Ce corps est la *mauvéine* dont la composition est représentée par la formule $C^{27}H^{24}Az^{4}$.

Cette base se dissout dans l'alcool avec une couleur violette qui, par l'addition d'acide, se transforme immédiatement en pourpre.

Elle est insoluble ou presque insoluble dans l'éther et la benzine. Elle est très-stable et décompose facilement les sels ammoniacaux.

En la chauffant fortement, elle se décompose et il distille une huile basique qui ne paraît pas être de l'aniline.

M. Perkin a préparé et analysé les sels suivants de mauvéine.

Chlorhydrate de mauvéine. — $C^{27}H^{24}Az^{4},HCl$. Préparé par combinaison directe de la base avec l'acide chlorhydrique, il se dépose de sa solution alcoolique bouillante en petits prismes, qui sont quelquefois réunis en houppes, et possèdent un bel éclat métallique vert. Il est presque insoluble dans l'éther, peu soluble dans l'eau et moyennement soluble dans l'alcool.

M. Perkin n'a pas réussi à obtenir un sel renfermant plus d'acide.

Chloroplatinate de mauvéine. — $C^{27}H^{24}Az^{4}.PtCl^{2},HCl$. En mélangeant une solution alcoolique du sel précédent avec un excès de solution alcoolique de chlorure de platine, le sel double se dépose sous forme de poudre cristalline; en employant des solutions un peu chaudes, on obtient souvent d'assez grands cristaux. Ce sel double possède le reflet métallique verdâtre de l'hydrochlorate, mais après dessiccation la teinte est plutôt dorée.— Il est peu soluble dans l'alcool.

Chloroaurate de mauvéine. — $C^{27}H^{24}Az^4.Au^2Cl^3,HCl$. Ce sel double se prépare comme le chloroplatinate et constitue un précipité cristallin beaucoup moins brillant à l'état humide et qui, par recristallisation, paraît perdre un peu de sa teneur en or.

Iodhydrate de mauvéine. — $C^{27}H^{24}Az^4,HI$. Pour sa préparation il faut faire usage d'acide iodhydrique incolore, l'iode altérant peu à peu la mauvéine. — Ce sel cristallise en prismes possédant un reflet métallique verdâtre; il est moins soluble que le chlorhydrate et le bromhydrate.

Bromhydrate. — $C^{27}H^{24}Az^4,BrH$. Ce sel ressemble au chlorhydrate, mais il est un peu moins soluble.

Acétate de mauvéine. — $C^{27}H^{24}Az^4, C^4H^4O^2$. Ce sel, qui a été analysé, séché à 100°, se prépare le mieux en dissolvant la mauvéine dans un mélange bouillant d'alcool et d'acide acétique. Par le refroidissement, il cristallise en beaux cristaux possédant à un haut degré ce reflet métallique vert qui caractérise la plupart des sels de mauvéine.

Carbonate de mauvéine. — La mauvéine en solution a beaucoup d'affinité pour l'acide carbonique qu'elle absorbe rapidement. On obtient le carbonate de mauvéine en faisant passer un courant d'acide carbonique à travers de l'alcool bouillant tenant de la mauvéine en suspension, le sel se dépose par le refroidissement en prismes à éclat métallique vert. Il se décompose par la dessiccation ou par l'ébullition de ses solutions.

D'après les analyses de M. Perkin, ce sel, préparé comme il vient d'être dit, est un mélange de bicarbonate ($C^{27}H^{24}Az^4.\ HO\ CO^2$), avec du carbonate neutre

$$[2(C^{27}H^{24}Az^4)\ HO, CO^2].$$

Les sels de mauvéine sont presque tous hygroscopiques.

La mauvéine, chauffée avec de l'aniline, forme une matière colorante bleue, probablement de la mauvéine phénylée. — Une matière colorante bleue ou violette

prend également naissance en chauffant un sel de mauvéine pur, sans aucune autre addition.

Note n° 12.

La maison J.-J. Muller, de Bâle, a fait assez de bruit dans le monde par l'importance de ses affaires, et surtout par les services qu'elle a rendus à l'industrie des matières colorantes, pour que son histoire soit bien connue, et pour qu'il soit intéressant de la retracer dans notre ouvrage.

Personne n'a oublié le succès peu ordinaire que cette maison obtint à l'Exposition universelle de Londres de 1862, où ses produits lui valurent la médaille et un rapport des plus flatteurs.

Malgré ces succès, le nom de J.-J. Muller n'a figuré à aucune vitrine de l'Exposition universelle actuelle.

Voici la réponse à cette abstention qui ferait supposer que la maison J.-J. Muller n'existe plus à Bâle, ou qu'elle a un successeur, ou que, à l'exemple de la maison Simpson, Maule et Nicholson, elle n'a pas cru devoir exposer ses magnifiques produits.

Voici la réponse à ces questions, faite par M. Saint-Geniez, réponse adressée à la date du 10 mai 1867 par ce dernier à M. le directeur du *Moniteur scientifique,* et reproduite dans le numéro du 15 mai 1867 de ce journal (1).

« Il est vrai qu'il a existé à Bâle, pendant un siècle, une maison J.-R. Geigy ; cette maison faisait le commerce des produits pharmaceutiques et des drogues pour teinture ; elle se fondit en 1856 avec la maison J.-U. Heusler, qui faisait en partie le même commerce, et les deux maisons réunies prirent la raison sociale, J.-R. Geigy et U. Heusler.

« M. J.-J. Muller était l'élève de la maison J.-U. Heus-

(1) Tome 9, 250e livr., 15 mai 1867.

Il faut que M. Saint-Geniez touche de bien près à la maison J.-J. Muller et Cie pour donner des renseignements aussi positifs.

ler, et, au moment où la maison J.-R. Geigy vint se fondre avec cette dernière, il en était l'âme commerciale; il eut la procuration générale de la nouvelle maison, avec une part assez large dans les bénéfices.

« M. Muller avait depuis longtemps la pensée d'enlever aux étrangers le monopole de la vente des extraits de bois de teinture en Suisse, et d'étendre le commerce de sa maison à cette fabrication nouvelle. Il la décida, en effet, à monter une importante usine pour cet objet, et, l'usine montée, M. Geigy fils (le chef actuel de cette maison) s'entendit avec lui pour la prendre à leur compte personnel, laissant la vente des produits fabriqués aux soins de la maison J.-R. Geigy et U. Heusler. Ce fut du reste M. J.-J. Muller qui installa lui-même et dirigea cette industrie spéciale.

« Deux années plus tard, l'importance considérable que prenait la fabrication des extraits de bois de teinture exigeant qu'elle devînt l'objet d'une maison de commerce indépendante, il fut alors décidé, entre les deux intéressés, que M. J.-J. Muller deviendrait propriétaire de l'usine, sauf à s'adjoindre un commanditaire et qu'il restait seul à la tête de sa maison, qui prit le nom de J.-J. Muller et Cie.

« Il y eut donc, à partir de ce jour-là, deux maisons de commerce bien distinctes : l'une, J.-R. Geigy et U. Heusler, faisant le commerce de drogueries pour teinture, l'autre, J.-J. Muller et Cie, faisant le commerce des extraits de bois et autres.

« En 1862, MM. J.-J. Muller et Cie avaient ajouté à leur fabrication d'extraits de bois celle des couleurs d'aniline, pour laquelle ils créèrent une usine remarquable, dont les produits se répandirent bientôt dans tous les pays du monde.

« A cette époque, son père étant mort, M. Geigy fils proposa à M. Muller de lui céder sa maison, ce qui fut réalisé le 1er mars 1863. Ce jour-là, la maison J.-R. Geigy et U. Heusler cessa d'exister; M. Geigy s'interdit toute espèce de vente de marchandises et ressuscita l'ancienne raison J.-R. Geigy, mais uniquement pour faire la ban-

que nécessaire aux transactions de la maison J.-J. Muller et Cie.

« Vers la fin de 1864, M. Muller ayant jugé convenable de se livrer tout entier à l'exploitation des brevets qu'il avait acquis en Angleterre et en France, céda l'exploitation de ses usines de Bâle à M. Geigy, et c'est alors pour la première fois qu'on trouve sous la raison J.-R. Geigy une maison s'occupant de la fabrication des extraits de bois de teinture et couleurs d'aniline; cette maison J.-R. Geigy, qui expose cette année à Paris, n'est donc pas celle qui date d'un siècle, mais bien celle qui a continué la voie ouverte par J.-J. Muller et qui lui a succédé.

« Vous avez donc eu raison de désigner M. J.-R. Geigy comme étant le successeur, à Bâle, de M. J.-J. Muller, comme nous l'avons nous-même écrit dans le journal *la Propriété industrielle.* »

Veuillez agréer, etc. SAINT-GENIEZ.

Note n° 13.

RÔLE DU CUIVRE DANS LA FORMATION DU NOIR D'ANILINE.

Par M. ROSENSTHIEHL (1).

Les échantillons présentés par M. Rosensthiehl à la Société industrielle de Mulhouse, dans la séance du 27 septembre 1865, avaient été imprimés au rouleau, qui est en cuivre ou en bronze, et il était permis de croire que le seul contact de ce métal pouvait avoir eu une influence favorable sur le développement du noir. Cette prévision a été confirmée par l'expérience.

« Le mélange pour noir, proposé par M. Paraf, ainsi que celui que j'ai proposé, dit M. Rosensthiehl, ont été imprimés à la main, en prenant toutes les précautions pour éviter la présence du cuivre. On a imprimé sur le même

(1) *Société industrielle de Mulhouse.* Séance du 29 novembre 1865. *Bulletin de la Société* de décembre 1865.

tissu, en même temps, un noir type au sulfure de cuivre, et on a soumis au traitement général des noirs d'aniline.

« Les deux premiers mélanges n'ont donné qu'une teinte bleu sale, tandis que le noir type s'est bien développé.

« Cette expérience a souvent été répétée, et a constamment donné les mêmes résultats.

« Il est donc certain, que ni le noir à l'acide chlorique, ni celui au chlorate d'ammoniaque, ne se développent sans la présence du cuivre.

« Voici une expérience qui démontre bien l'influence favorable du cuivre. Si on touche avec une planche en cuivre ou en laiton, une étoffe sur laquelle on a imprimé un mélange sans cuivre, on obtient du noir là où le cuivre a touché, c'est-à-dire un dessin noir sur fond gris.

« D'autres métaux, le fer, le nickel, le cobalt, l'alliage fusible, qui ont été essayés, n'ont donné que des résultats négatifs.

« J'ai cherché à établir la proportion minimum de cuivre nécessaire, en imprimant à la main des mélanges renfermant depuis 1 milligramme de cuivre par litre de couleur, jusqu'à 2 grammes.

« Le noir le plus foncé a été obtenu par le mélange renfermant de 1 gramme à 1 gr.5 cuivre par litre. Une plus forte proportion de cuivre n'augmente plus l'intensité du noir.

« Si on n'imprime qu'un petit échantillon au rouleau, avec la couleur sans cuivre, le noir se développe bien, ainsi qu'il a été dit.

« Mais les résultats sont différents si on imprime avec le même rouleau un grand nombre de pièces, sans discontinuer, le noir ne se développe plus alors que lentement, ce qui paraît tenir à ce que la quantité de cuivre enlevée est insuffisante, une fois que le rouleau a été décapé par la couleur. Il est donc bon d'ajouter au mélange une quantité de sulfure de cuivre correspondante à 1 gram. de cuivre par litre de couleur.

« On obtient ainsi un beau noir, n'altérant pas les tissus, même les plus délicats.

« (L'observation que je viens de faire ne s'applique pas au noir de M. Paraf, qui est très-acide, et qui enlève pour cette raison, au rouleau, assez de cuivre pour former du noir.)

« La quantité de cuivre introduite dans la couleur est si faible, que ces noirs s'associent parfaitement aux couleurs garance.

« On peut se demander quel est l'agent qui attaque le plus au rouleau, si c'est le chlorate d'ammoniaque ou le chlorure d'aniline.

« Pour résoudre cette question, on a imprimé à la main un fond chlorate d'ammoniaque, et un autre en chlorure d'aniline, puis on a imprimé par dessus, au rouleau, les mêmes couleurs, mais en sens inverse, de manière à superposer des bandes chlorure d'aniline au fond chlorate d'ammoniaque et réciproquement.

« Les bandes du premier système ont été plus noires que celles du second, d'où l'on peut conclure que le chlorure d'aniline a enlevé plus de cuivre.

« Il n'y a donc pas à se préoccuper de cette perte de cuivre qu'éprouvent les rouleaux, en employant ce noir, puisque tous les mélanges renfermant du chlorure d'aniline, en enlèveront autant.

« Maintenant que la nécessité de la présence du cuivre est bien établie, il me reste à déterminer le mode d'action de ce corps.

« Si on réfléchit à l'action qu'un sel cuivrique peut avoir sur un sel d'aniline, on voit qu'il n'y a que deux cas possibles : ou le cuivre se combine et forme partie intégrante du noir, ou il oxyde, en se réduisant lui-même. Or, j'ai préparé du noir d'aniline avec un chlorate, j'ai opéré avec ou sans cuivre; le noir formé, qui est une poudre vert foncé, ne renferme pas de cuivre, dans aucun des cas examinés; du reste, la petite quantité de cuivre suffisante pour faire du noir sur étoffe, exclut déjà cette idée.

« Si le sel cuivrique agit comme oxydant, il est réduit,

et il est facile à comprendre qu'au contact d'un chlorate, il puisse redevenir cuivrique, et en passant ainsi par des alternatives de réduction et d'oxydation, servir, pour ainsi dire, d'intermédiaire entre le chlorate et le sel d'aniline.

« Cette théorie est si simple et si vraisemblable, qu'elle a été admise par toutes les personnes qui se sont occupées du noir d'aniline.

« Malheureusement elle n'est pas d'accord avec les faits. Ainsi qu'il a été dit, cette théorie suppose :

1° Réduction du sel cuivrique ;

2° Réoxydation du sel cuivreux formé, au contact de l'air ou du chlorate ; cette dernière réaction se produit facilement et sûrement si le sel cuivreux est en présence d'un dissolvant, comme le sel ammoniac ou l'acide chlorhydrique, conditions qui sont réalisées dans le cas que nous examinons : il n'y a pas lieu de s'y arrêter, mais la première réaction est loin de se réaliser dans les conditions de la pratique.

« Si la réduction se fait, il se produit dans le cas actuel du chlorure cuivreux, qui jouit, comme on sait, de la propriété d'absorber l'oxyde de carbone. Je me suis assuré préalablement que cette absorption se fait aussi en présence du chlorure d'aniline. Voilà un moyen bien simple de constater la réduction du sel cuivrique.

« L'oxyde de carbone dont on a besoin pour ces expériences, ne peut pas se recueillir sur le mercure, qui à lui seul réduit le chlorure cuivrique ; on a recueilli ce gaz soit dans du chlorure d'aniline, soit dans du chlorure cuivrique.

« Il résulte des expériences faites dans ces conditions :

1° Qu'un mélange froid de chlorure cuivrique et de chlorure d'aniline n'absorbe pas l'oxyde de carbone ; il n'y a donc pas réduction à froid ;

2° Un mélange de ces mêmes substances chauffé à 30° pendant plusieurs heures à l'abri de l'air, n'absorbe pas non plus ;

3° Le même mélange qui a bouilli quelque temps

donne du noir d'aniline, et absorbe alors l'oxyde de carbone.

« Ainsi, dans les conditions de la pratique, il n'y a point d'action entre le sel d'aniline et le sel de cuivre.

« Voici encore une expérience qui démontre que le cuivre n'est pas l'intermédiaire entre le milieu oxydant et la matière oxydable :

« Si on suspend des morceaux d'étoffe imprégnés de chlorure d'aniline pur ou renfermant un sel de cuivre dans des atmosphères renfermant un peu de chlore, d'ozone ou d'antozone, on obtient des noirs, et, dans ce cas, la présence du cuivre ne favorise plus l'oxydation.

« On a imprimé des mélanges de chlorure cuivrique pur et de chlorure d'aniline, ou de nitrate de cuivre et nitrate d'aniline, et ces mélanges n'ont pas développé de noirs; mais on obtenait un noir plus ou moins intense, en imprimant un mélange de nitrate de cuivre et de chlorure d'aniline, ou de chlorure de cuivre et de nitrate d'aniline; dans ce cas, la formation du noir s'explique par l'action du chlore formé par ce mélange de nitrates et de chlorures.

« Reste à examiner l'action du cuivre sur le chlorate d'ammoniaque.

« Pour se rapprocher autant que possible des conditions de la pratique, on a imprégné des étoffes avec des dissolutions de chlorate d'ammoniaque renfermant un peu de cuivre; après la dessiccation du tissu, on a dosé la quantité de chlorate contenue dans un décimètre carré.

« Ces étoffes ont été suspendues dans l'air à la température moyenne de 16°; on a répété les dosages de temps en temps, et on n'a pas pu constater de décomposition du chlorate. Même après cinq jours, la quantité du chlorate n'avait pas varié. Ce qui semble prouver que dans ces conditions le chlorate d'ammoniaque est bien plus stable qu'on ne le croit généralement.

« Mais les résultats changent si on opère à la température de 35°.

« On constate la décomposition du chlorate pur et de celui qui renferme du cuivre; mais ce dernier se décom-

pose beaucoup plus vite ; ainsi, au bout d'une heure, le chlorate pur avait perdu 5,5 0/0 et le chlorate cuprifère 46 0/0.

« Il est donc démontré que le chlorate d'ammoniaque se décompose plus vite en présence d'un sel de cuivre.

« Reste à expliquer la réaction qui produit cette décomposition.

« Deux cas sont possibles : 1° le cuivre agit sur le chlorate, comme le cobalt sur une dissolution de chlorure de chaux ; ainsi que M. Fleitmann l'a récemment démontré, il se forme un peroxyde de cobalt, qui étant très-instable, se décompose instantanément en oxygène et en protoxyde, on obtient ainsi à la température de 50°, avec une trace de cobalt, un dégagement d'oxygène régulier, la même quantité de cet oxyde se peroxydant et se réduisant sans cesse. L'expérience dont je viens de parler réussit aussi très-bien avec le cuivre. Comme le cobalt et le cuivre agissent de la même manière sur le chlorure de chaux, il était intéressant d'expérimenter leur action sur le chlorate d'ammoniaque.

« Or, ni l'un ni l'autre ne donnent de dégagement d'oxygène dans ces circonstances.

« J'ai cependant voulu savoir si le cobalt ne pouvait pas favoriser la formation du noir ; on a fait un épaississant pour noir au chlorate d'ammoniaque, qu'on a divisé en 3 parties : la première a été imprimée pure, dans la deuxième on a mis une quantité de cuivre correspondante à 2 grammes par litre, dans la troisième, autant de cobalt.

« On a imprimé à la main, sur le même tissu, et soumis au traitement pour noir.

« L'échantillon au cuivre a donné un beau noir, celui au chlorate d'ammoniaque, du bleu noirâtre, et celui au cobalt présentait une teinte intermédiaire.

« L'intensité du noir produit est comparable à celui que l'on obtient avec l'acide chlorique libre.

« 2e *Cas.* — Il peut se former du chlorate de cuivre, et ce sel se décomposerait plus facilement que le chlorate d'ammoniaque.

« Pour vérifier ce fait, on a préparé du chlorate de cuivre pur, on a imprégné des tissus avec sa dissolution, on a séché et dosé le chlorate qui se trouvait par décimètre carré d'étoffe. Il résulte de ces dosages que le chlorate de cuivre ne s'altère pas à la température ordinaire, mais qu'à 35° il s'altère rapidement.

« Ce chlorate agit aussi plus rapidement que tous les autres sur le sel d'aniline.

« Si on place des mélanges de chlorure d'aniline et de différents chlorates dans un même bain chauffé à 30° environ, on verra le noir se former dans le vase qui renferme le chlorate de cuivre, les autres ne noirciront pas à cette température.

« Pour terminer, il ne reste plus qu'à examiner comment le chlorate de cuivre peut se former dans les mélanges proposés pour le noir d'aniline.

« Si on admet le cuivre primitivement à l'état de sulfate ou de chlorure, il est facile de concevoir une double décomposition entre le sel de cuivre et le chlorate ; mais le chlorate de cuivre une fois décomposé, il reste ou du chlorure de cuivre ou de l'oxyde qui doit de nouveau se transformer en chlorate, pour que l'oxydation soit continue.

« Si le chlorate de cuivre par réduction devient chlorure, nous sommes revenus au point de départ ; mais s'il se forme de l'oxyde de cuivre, la difficulté paraît plus grande ; il faudrait admettre une double décomposition entre l'oxyde de cuivre et le chlorate d'ammoniaque. Or, l'expérience m'a démontré que cette double décomposition se fait aussi dans ce cas, l'oxyde de cuivre déplace l'ammoniaque même à la température ordinaire.

« Ainsi, il n'y a plus de difficultés à admettre la formation du chlorate de cuivre et l'oxydation du chlorure d'aniline par ce chlorate.

« En résumé, je crois avoir démontré que, contrairement à l'opinion généralement admise, le cuivre n'agit pas comme oxydant ; qu'il n'entre pas comme partie constituante dans la couleur développée, qu'on peut obtenir du noir d'aniline sans chlorate ni cuivre, par l'action de l'o-

zone, de l'antozone, de l'eau oxygénée ou du chlore, sur le chlorure d'aniline ; que dans un mélange de chlorate d'ammoniaque et d'un sel de cuivre, il se forme du chlorate de cuivre ; et que le chlorate de cuivre est de tous les chlorates celui qui agit le plus promptement et à la plus basse température sur le chlorure d'aniline, qu'il agit plus énergiquement que l'acide chlorhydrique lui-même. »

Note n° 14.

ACIDE CARBOLIQUE OU ACIDE PHÉNIQUE.

Extrait du travail de RUNGE *sur les produits extraits du goudron de houille.*

(*Annuaire des Sciences chimiques de Berzélius.* Année 1837. — Page 250 et suivantes).

Acide carbolique. — On obtient cet acide en agitant fréquemment ensemble 12 parties d'huile de houille, 2 parties de chaux et 50 parties d'eau. La chaux s'empare de l'acide carbolique qu'on lui enlève par l'acide hydrochlorique. Il se dépose dans le liquide sous forme d'une huile brune ; on la lave à l'eau et la soumet à une nouvelle distillation. On termine cette dernière, quand environ 1/3 de l'huile est passé. Le produit est de l'acide carbolique passablement pur, et le résidu dans la cornue contient d'autres huiles. On mêle au produit une quantité d'eau suffisante, pour dissoudre l'huile et précipite cette solution par l'acétate de plomb basique. Le précipité obtenu est cailleboteux, de l'apparence du chlorure d'argent ; c'est du carbonate de plomb basique. On le lave à l'eau et le distille avec autant d'acide sulfurique, étendu d'un peu d'eau, qu'exige l'oxyde de plomb. D'abord on obtient un mélange laiteux d'acide carbolique et d'eau, et ensuite l'acide carbolique en gouttes onctueuses que l'on recueille à part. Il n'est pas même nécessaire de précipiter par l'acétate de plomb basique , comme on a en vue de séparer l'acide carbolique de la créosote, et que cette dernière, d'après *Runge* ne se trouve pas dans l'huile de houille. On distille de rechef avec de l'eau,

le premier tiers cité plus haut, et le rectifie ensuite par une addition de 5 p. 0/0 d'hydrate de potasse. Il passe d'abord un mélange laiteux d'acide carbolique et d'eau, et à la fin de l'acide carbolique pur, que l'on rassemble à part. L'acide carbolique forme alors une huile douée d'un pouvoir réfringent considérable. Souvent on l'obtient, par suite de circonstances inconnues, en aiguilles transparentes, longues de 2 pouces, infusibles à + 15°. Mais cet acide solide se liquéfie de nouveau dans des flacons fermés sans qu'on en connaisse la cause. Il possède une odeur pénétrante, qui, lorsque l'acide est étendu, ressemble à celles du castoreum (1). Sa saveur est très-stiptique et mordante ; il produit sur la peau une sensation brûlante, et l'endroit mouillé blanchit et se gonfle lorsqu'on l'humecte d'eau. L'épiderme se dégage au bout de quelques jours. Les vapeurs de cet acide n'incommodent ni la respiration ni la vue. L'acide carbolique est d'une densité de 1,062 à + 20° ; son point d'ébullition est à + 197°5 ; il est inflammable et brûle avec une flamme jaune et très-fuligineuse. Il fait sur le papier des taches grasses, qui disparaissent peu à peu ; il ne rougit pas le tournesol. S'il montre une réaction acide, il renferme de l'acide acétique. Il est soluble dans l'eau, dont 100 parties n'en dissolvent que 3,26 à + 20°. Au moyen du chlorure de sodium on peut reprécipiter une partie de l'acide dissous. Avec l'alcool et l'éther il se mêle en toute proportion. Il dissout le soufre en se colorant en jaune. Le liquide saturé à chaud, se prend par le refroidissement en une masse cristalline presque blanche. Le chlore le rougit et l'altère, en dégageant de l'acide hydrochlorique. Il redevient incolore par la distillation ; mais il se présente alors un nouveau liquide. L'iode se dissout dans l'acide carbolique avec une couleur brun-

(1) Bley (*Annalen der pharm.* IX, 294) rapporte que l'on obtient, par la distillation des lignites de Greusslitz, une huile créosotifère et une résine molle qui possède une odeur parfaitement analogue à celle du castoreum. Il serait possible que cette dernière provînt d'une combinaison d'acide carbolique, quoiqu'il soit vrai qu'une odeur faible de créosote rappelle aussi celle du castoreum.

rouge. L'acide sulfurique le dissout sans le rougir ou le noircir et l'eau ne le précipite pas de cette solution ; lorsqu'on la fait bouillir, elle prend une teinte rose pâle. L'acide nitrique de 1,27 le colore en brun foncé, et quand on agite le mélange, il se forme une résine noire qui se sépare d'un liquide rouge. Par l'action du potassium ; il se transforme en carbonate de potasse, avec dégagement d'hydrogène. Il paraît donc contenir de l'eau, combinée chimiquement ; lorsqu'on agite le liquide, la réaction peut être accompagnée d'explosion. Cet acide présente la propriété remarquable que, lorsqu'on plonge un morceau de bois de pin dans la solution aqueuse, et ensuite dans l'acide hydrochlorique, ce bois se colore en bleu par la dessiccation, et cette couleur n'est pas détruite par le chlore. Les carbonates à base alcaline sont des combinaisons cristallisées incolores et très-solubles, sans réaction alcaline. Tous les carbonates produisent sur du bois de pin, trempé dans de l'acide hydrochlorique ou nitrique, cette couleur bleue, qui, au bout d'une demi-heure ou d'une heure, acquiert son plus haut degré d'éclat. Une dissolution trop concentrée de ces sels donne une couleur moins belle, et mêlée de brun, quand on emploie de l'acide nitrique.

L'acide carbonique n'est point expulsé par l'acide carbolique.

Le carbolate de potasse s'obtient en mélangeant l'acide avec de la potasse caustique ou par l'oxydation du potassium dans l'acide. Il cristallise par le refroidissement en fines aiguilles blanches ; il est soluble dans l'alcool et l'eau. Par la distillation sèche, une grande partie de l'acide se sépare inaltérée.

Le carbolate d'ammoniaque se prépare en saturant l'acide par du gaz ammoniac ; c'est un sel volatil et incolore.

Le carbolate de chaux s'obtient en agitant l'acide avec du lait de chaux ; l'acide forme, avec cette base, un sel neutre et un sel basique, soluble dans l'eau. Le sel basique renferme 100 parties d'acide combinées à 48,35 de

chaux. L'acide carbonique décompose la solution de ces sels en en séparant toute la chaux. Lorsqu'on fait bouillir la solution aqueuse du sel basique dans un vase ouvert, il se dégage de l'acide carbolique, tandis que du carbonate et du carbolate surbasique de chaux se précipitent, en adhérant fortement au vase. Alors la solution doit contenir le sel neutre. Ce dernier se décompose par l'évaporation dans des vases ouverts. La solution concentrée du sel basique est précipitée par une addition suffisante d'alcool à 90 0/0. Le précipité est un sel surbasique, et il reste dans la solution un sel acide.

L'oxyde de plomb forme, avec l'acide carbolique, des sels acide neutre et basique. On obtient le sel neutre, en versant goutte à goutte de l'acétate basique de plomb à une solution alcoolique d'acide carbolique, de manière à ajouter le sel de plomb jusqu'à ce que le précipité formé se soit redissous, c'est-à-dire jusqu'à ce que l'acide carbolique se soit saturé. On abandonne ensuite la solution à l'évaporation spontanée.

On obtient ainsi une eau-mère d'acétate neutre de plomb, et une huile facile à séparer; c'est du carbolate neutre de plomb. L'alcool le dissout et le dépose par l'évaporation; l'eau, au contraire, le décompose, car elle s'empare de l'acide carbolique presque pur de plomb, et sépare un sel basique blanc. Le sel acide se prépare en dissolvant le sel basique, dans un excès d'acide carbolique. Il est inaltérable à l'air; mais il se sèche en un vernis éclatant parfaitement soluble dans l'alcool, et qui est décomposé par l'eau, en laissant le sel basique. Pour préparer le sel basique, on précipite une solution d'acide carbolique par de l'acétate basique de plomb; il se présente sous forme d'un précipité blanc cailleboteux, qui se dessèche après le lavage en une poudre blanche. A + 138°, il jaunit légèrement, et à + 200°, il se fond en une masse gris-noir et éclatante; à une température encore plus élevée, il distille un peu d'acide carbolique décomposé et il reste un résidu noir. Le sel fondu à + 200° contient 65,08 oxyde de plomb, et 34,92 d'acide carbolique.

L'acide carbolique se comporte d'une manière particu-

lière avec plusieurs substances organiques. A + 100° il dissout un peu d'indigo, qui, au bout de quelques jours, blanchit dans la solution même, par l'influence de l'air et de la lumière. L'alcool ne précipite pas le principe colorant de la solution, à moins qu'on ne l'y ajoute en grande quantité. L'éther fait perdre la couleur à la solution déjà au bout de quelques heures. Le caoutchouc ne s'y gonfle et n'en est pas dissous, pas même par l'ébullition. L'ambre s'y dissout en très-petite quantité, tandis que la colophane et le copal s'y dissolvent complétement et avec facilité. L'alcool qui contient de l'acide carbolique, dissout aussi le copal ; mais la solution dépose par la dessiccation une masse molle, qu'on peut employer comme vernis. L'acide carbolique dissous dans l'eau est nuisible aux végétaux et aux animaux. Une sangsue y devient blanche et meurt au bout de quelques minutes. Une solution concentrée de colle est précipitée par une solution concentrée d'acide carbolique; le précipité se redissout d'abord, puis la colle se sépare en flocons blancs. De la colle sèche ne s'y gonfle pas, mais se transforme en une masse blanche et visqueuse, qui se laisse mêler avec l'eau en une bouillie, sans pourtant se dissoudre, ni dans l'eau froide ni dans l'eau chaude. Elle est fusible, et fondue, elle sent l'acide carbolique, mais elle ne gélatine pas et se laisse tirer en fils ; à la fin elle se dessèche en un masse dure, composée de colle et d'acide carbolique. L'albumine est coagulée par l'acide carbolique, même par une solution qui n'en contient que 1/100. Le coagulum est soluble dans un excès d'albumine; le lait ne se caille pas, mais il s'en sépare quelques flocons. Une peau gonflée n'est point tannée par une solution aqueuse d'acide carbolique, qui prévient pourtant sa putréfaction. Les substances animales putrides perdent instantanément leur odeur infecte par l'action de cet acide. Les parties charnues se contractent et durcissent ; dans tous ces cas, l'acide carbolique se combine avec les substances animales, et on peut reconnaître sa présence, au moyen de l'acide nitrique, qui produit aussitôt la couleur rouge caractéristique.

Note n° 15.

SYNTHÈSE DU BENZONITRILE, DU TOLUONITRILE, DU NAPHTONITRILE ET DE L'ACIDE BENZOÏQUE.

Mémoire de M. HOFMANN, *présenté à l'Académie des sciences dans la séance du 4 mars* 1867.

La production du benzonitrile et de ses homologues a la même origine que la rosaniline, en ce sens que M. Hofmann cherchait un tout autre corps, la *méthényldiphényldiamine*.

Cherchant un procédé avantageux pour obtenir la *méthényldiphényldiamine*, il fut conduit à soumettre à la distillation la *phénylformamide*. Le produit brut de la distillation, soumis à l'action du trichlorure de phosphore, donne, en effet, la méthényldiphényldiamine, mais soumis à l'action de l'acide chlorhydrique bouillant, il constata la présence d'une quantité considérable de *benzonitrile*.

La synthèse de ce dernier corps se trouvait ainsi réalisée économiquement.

M. Hofmann a eu l'idée de soumettre aussi à la distillation la *toluylformamide* et la *naphtylformamide*. Le produit brut obtenu de la distillation renfermait le *toluonitrile* ou son homologue de la série naphtalique (*naphtonitrile*); lesquels, bouillis avec de l'acide nitrique, puis saturés par l'acide chlorhydrique, ont donné les acides toluiques ou son homologue de la série naphtalique (*l'acide naphtonique*). Ce dernier n'avait jamais été aperçu, ni même soupçonné par aucun chimiste avant ce dernier travail de M. Hofmann.

En résumé, il résulte du travail de M. Hofmann, que, cherchant à préparer la *méthényldiphényldiamine*, il a trouvé une méthode simple, facile et économique surtout, pour réaliser la synthèse de six corps différents, savoir : l'acide *benzoïque*, le *benzonitrile*, l'*acide toluique*, le *toluonitrile*, l'*acide naphtonique* et le *naphtonitrile*, dont deux sont des corps nouveaux : la *naphtonitrile* et l'acide *naphtonique*.

M. Hofmann indique encore la marche à suivre pour préparer facilement les phénylformamide, toluylformamide et naphtylformamide.

L'oxalate d'aniline qu'on obtient en faisant cristalliser 1 équivalent d'aniline avec 1 équivalent d'acide oxalique soumis à la chaleur, se change presque entièrement en *diphényloxamide* et une très-petite quantité de phénylformamide prend naissance. C'est à l'aide de cette réaction, que M. Alfraise a pu découvrir la présence de l'aniline dans la toluidine liquide du commerce.

Si, au lieu de chauffer l'oxalate neutre d'aniline, on lui ajoute un second équivalent d'acide oxalique, c'est-à-dire que l'on fasse un oxalate acide, ce qui est très-facile, puisqu'il suffit de mélanger 126 parties d'acide oxalique avec 93 parties d'aniline, représentant 135 à 140 d'acide pour 100 d'aniline, si un semblable mélange est chauffé vers 250 degrés, il se change presque entièrement en phénylformamide. Cette dernière étant formée, il suffit de la distiller avec de l'acide chlorhydrique, le produit de la condensation contient, avec l'eau acide, une huile qui s'en sépare et qui est le *benzonitrile*.

En soumettant de même à l'action de la chaleur les oxalates acides ou bioxalates de toluidine et de naphtylamine, on obtient la *toluylformamide* ou la *naphtylformamide*, lesquelles, une fois formées, soumises à la distillation en présence de l'acide chlorhydrique, fourniront des huiles se séparant de l'eau, lesquelles seront le *toluonitrile* ou le *naphtonitrile*.

Voici comment s'accomplissent ces réactions si importantes :

Série phénylique

$$\underbrace{C^{12}H^{7}N, C^{4}H^{2}O^{8}}_{\text{Bioxalate d'aniline.}} = \underbrace{C^{14}H^{7}NO^{2}}_{\text{Phénylformamide.}} + \underbrace{2HO}_{\text{Eau.}} + \underbrace{2CO^{2}}_{\text{Acide carbonique.}}$$

$$\underbrace{C^{14}H^{7}NO^{2}}_{\text{Phénylformamide.}} = \underbrace{C^{14}H^{5}N}_{\text{Benzonitrile ou cyanure de phényle.}} + \underbrace{2HO}_{\text{Eau.}}$$

$$\underbrace{C^{14}H^{5}N}_{\text{Benzonitrile.}} + \underbrace{KO}_{\text{Potasse.}} + \underbrace{3HO}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C^{14}H^{5}KO^{4}}_{\text{Benzoate de potasse.}} + \underbrace{NH^{3}}_{\text{Ammoniaque.}}$$

Série toluylique

$$\underbrace{C^{14}H^{9}N, C^{4}H^{2}O^{8}}_{\text{Bioxalate de toluidine.}} = \underbrace{C^{16}H^{9}NO^{2}}_{\text{Toluylformamide.}} + \underbrace{2HO}_{\text{Eau}} + \underbrace{2CO^{2}}_{\text{Acide carbonique.}}$$

$$\underbrace{C^{16}H^{9}NO^{2}}_{\text{Toluylformamide.}} = \underbrace{C^{16}H^{8}N}_{\text{Toluonitrile ou cyanure de toluyle.}} + \underbrace{2HO}_{\text{Eau.}}$$

$$\underbrace{C^{16}H^{7}N}_{\text{Toluonitrile.}} + \underbrace{KO}_{\text{Potasse.}} + \underbrace{3HO}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C^{16}H^{7}KO^{4}}_{\text{Toluate de potasse.}} + \underbrace{NH^{3}}_{\text{Ammoniaque.}}$$

Série naphtylique.

$$\underbrace{C^{20}H^9N,\ C^4H^2O^8}_{\text{Bioxalate de naphtylamine.}} = \underbrace{C^{22}H^9NO^2}_{\text{Naphtylformamide.}} + \underbrace{2HO}_{\text{Eau.}} + \underbrace{2CO^2}_{\text{Acide carbonique.}}$$

$$\underbrace{C^{22}H^9NO^2}_{\text{Naphtylformamide.}} = \underbrace{C^{22}H^7N}_{\text{Naphtonitrile ou cyanure de naphtyle.}} + \underbrace{2HO}_{\text{Eau.}}$$

$$\underbrace{C^{22}H^7N}_{\text{Naphtonitrile.}} + \underbrace{KO}_{\text{Potasse.}} + \underbrace{3HO}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C^{22}H^7KO^4}_{\text{Naphtonate de potasse.}} + \underbrace{NH^3}_{\text{Ammoniaque.}}$$

Ce dernier, l'*acide naphtonique* ($C^{22}H^8O^4$) que M. P. Alfraise propose de nommer ainsi, M. Hofmann ne lui ayant donné aucune appellation, est l'homologue des acides benzoïque et toluique; c'est un corps magnifiquement cristallisé, et donnant de la naphtaline par sa distillation sur la chaux ou la baryte caustique.

Note n° 16.

PRÉPARATION DE L'ALIZARINE ARTIFICIELLE.

Par M. ROUSSIN.

(Brevet du 16 mai 1861. — N° 49,692).

On prépare l'alizarine artificielle par la méthode suivante :

On introduit dans un récipient spacieux un mélange de binitronaphtaline dissoute dans l'acide sulfurique concentré et de grenaille d'étain, et l'on chauffe jusqu'à ce qu'il paraisse des vapeurs blanches.

Une vive réaction se déclare. Le mélange noircit et se boursoufle. Lorsque la réaction est terminée, on traite la masse pâteuse par une grande quantité d'eau bouillante et l'on filtre. Par le refroidissement de la liqueur filtrée, il se dépose de l'alizarine.

Il reste sur le fitre une grande quantité d'alizarine qu'on peut dissoudre dans les alcalis caustiques ou carbonatés, et précipiter de nouveau par un acide.

On réunit tous les dépôts ainsi formés et on les sublime, ou on les fait cristalliser dans l'alcool.

On obtient de la sorte de l'alizarine absolument pure.

Non-seulement l'étain produit de l'alizarine dans son action sur la binitronaphtaline dissoute dans l'acide sulfurique concentré, mais tous les corps chimiques, simples ou composés, capables de décomposer l'acide sulfurique à une haute température, ou de réagir par voie de réduction sur la solution sulfurique de binitronaphtaline. Pour donner une idée de la multitude de substances qui pourraient être employées aussi économiquement que l'étain, nous citerons le fer, le zinc, le mercure, le cuivre, le soufre, le charbon, etc. L'acide sulfurique réagit lui-même à chaud sur les éléments de la binitronaphtaline, et peut produire de l'alizarine. Les bisulfates de potasse ou de soude produisent des résultats semblables à ceux

de l'acide sulfurique concentré. Un courant d'acide sulfureux passant dans une solution chaude de binitronaphtaline dans l'acide sulfurique, produit également de l'alizarine.

Les sulfures alcalins et alcalino-terreux, les protosels d'étain dissous dans les alcalis caustiques, le cyanure de potassium, réduisent également la binitronaphtaline.

L'alizarine ainsi obtenue peut servir aux mêmes usages que la matière colorante extraite de la garance ellemême.

ADDITIONS

SURVENUES

PENDANT L'IMPRESSION DE L'OUVRAGE.

Addition à la page 94. — Tome I.

PRÉPARATION DE L'ALDÉHYDE.

Procédé de M. G. STAEDELER (1).

« Pour éviter la perte considérable qu'on éprouve ordinairement dans la préparation de l'aldéhyde, par suite des distillations successives, M. Staedeler conseille d'employer un appareil où toute l'opération peut se faire en une seule fois.

« Une cornue tubulée, son récipient surmonté d'un réfrigérant en serpentin, lequel est lui-même en communication avec deux éprouvettes longues disposées l'une à la suite de l'autre, suffisent pour cela. On emploie dans l'opération 100 parties d'alcool, 150 grammes de bichromate de potasse en morceaux de la grosseur d'un pois, et 200 parties d'acide sulfurique, qu'on étend avec le triple de son volume d'eau.

« On commence par mélanger l'acide sulfurique et l'eau, et après refroidissement, on ajoute l'alcool. On introduit le bichromate dans la cornue, qu'on entoure d'un mélange de sel marin et de glace; on y verse peu à peu le liquide refroidi, lui aussi, au moyen d'un mélange réfrigérant : l'ébullition se produit ; quand elle cesse, on

(1) *Journal für praktische Chemie.* T. 76, p. 54. 1859,— N° 1.
Répertoire de Chimie pure et appliquée, Ad. Wurtz. Mai 1859. 8e livraison.

l'entretient en mettant quelques charbons sous la cornue, aussi longtemps qu'on sent une odeur d'aldéhyde lorsqu'on soulève le tube qui plonge dans la cornue.

« Dès qu'il se condense du liquide dans le récipient, on chauffe celui-ci légèrement avec une lampe à alcool, de manière à le faire distiller ; l'eau qui entoure le serpentin doit être maintenue à 50 ou 60°. Les deux éprouvettes sont entourées d'un mélange réfrigérant ; la seconde renferme une certaine quantité d'éther anhydre. L'alcool, l'acétal, l'eau et la plus grande partie de l'éther acétique restent dans le récipient. L'aldéhyde se condense dans la première éprouvette, et dans l'éther de la seconde. Il ne reste plus qu'à mélanger le contenu des deux éprouvettes et à le saturer par l'ammoniaque sèche.

« En opérant ainsi, on obtient environ 40 p. d'aldéhydate d'ammoniaque pour 100 d'alcool employé.

« Avec deux cornues qu'on adapte au même récipient, il est facile de préparer en un jour assez d'aldéhyde pour recueillir le lendemain matin 500 gram. d'aldéhydate d'ammoniaque. »

Addition à la page 180.

CARBURES D'HYDROGÈNE CONTENUS DANS LE GOUDRON DE HOUILLE.

M. Berthelot, dans la séance de l'Académie des Sciences du 9 septembre 1867, a communiqué à l'Institut de nouvelles recherches qui l'ont conduit à reconnaître dans le goudron de houille, d'une part, certains carbures prévus par la théorie, mais qui n'avaient pas été obtenus jusqu'à ce jour dans le goudron de houille, tels que le *styrolène* et l'*hydrure de naphtaline;* d'autre part, ce savant chimiste a fait une nouvelle étude de la préparation de certains carbures contestés, tels que le cymène, ou mal connus, tels que l'anthracène. Enfin, les mêmes recherches ont amené M. Berthelot à découvrir des carbures inconnus jusqu'ici, tels que le *fluorène* et surtout l'*acénaphtène*, lequel présente une grande importance au

point de vue de la théorie générale, et en raison de sa reproduction synthétique par l'union de la naphtaline et de l'éthylène. (*Moniteur scientifique*. Tome IX, année 1867, 259e liv., 1er octobre, page 873.)

Addition à la page 212. — Tome I.

RECHERCHE DE LA NITROBENZINE DANS L'ESSENCE D'AMANDES AMÈRES.

Pour reconnaître cette falsification, on peut, d'après M. Maisch, se servir d'une dissolution alcoolique de potasse qui change la nitrobenzine en une résine d'un brun foncé, cristallisable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et l'alcool (*azoxybenzide* de Mitscherlich et de Zinin. — Voir tome I, page 227). On dissout environ 1,5 gramme de l'huile suspecte dans 7,5 grammes d'alcool ; on ajoute 1,5 gramme d'hydrate de potasse, et on chauffe de manière à chasser à peu près les 2/3 de l'alcool.

L'essence est-elle pure, on obtient une dissolution d'un jaune-brun que l'eau ne trouble pas. Contient-elle de la nitrobenzine, il se dépose une matière cristalline brune, et la liqueur alcaline surnageante ne se colore pas. L'auteur ne dit pas quelle est la sensibilité du réactif qu'il propose. (*Répertoire de chimie pure et appliquée*, 1859.)

Additions à la page 339.

Synonymie des couleurs d'aniline. — Ajouter à la liste, le nom d'ANILINE ÉCARLATE, donné par M. R. Froehling. (Exposition universelle de 1867. — Prusse. — Classe 44, n° 4.)

Ajouter aussi les noms de ROUGE D'ANILINE ACÉTIQUE, ARSÉNICAL ET MURIATIQUE, donnés par M. Tillmanns. — Exposition universelle de 1867.— Prusse.— Classe 44, n° 8.

Ajouter aussi le nom de PHOENICINE donné par M. Félix Duprey au *rouge ponceau* qu'il obtient par l'action du bioxyde de baryum sur le violet Perkin.

Addition à la page 415.

PHŒNICINE OU PONCEAU D'ANILINE.

Procédé de M. Félix DUPREY.

Brevet du 22 décembre 1865. — N° 69,809.

M. Félix Duprey prépare la nouvelle matière colorante rouge-ponceau d'aniline, à laquelle il a donné le nom de *phœnicine*, en faisant réagir le bioxyde de baryum sur une solution acétique de violet Perkin (au chromate). Il fait bouillir, puis jette le tout dans une solution titrée de carbonate de soude pour saturer l'acide acétique. Il se précipite du carbonate de baryte. On filtre. La solution filtrée renferme la *phœnicine* qu'on précipite par le sel marin ou autre sel et qu'on purifie par les méthodes ordinaires.

Addition à la page 432. — Tome I.

Le brevet de M. Sopp, 37, quai de Vaize, à Lyon, est intitulé :

« Création et application des produits dits *jaune de Lyon*, *ponceau de Lyon*, *marron de Lyon*, et procédés servant à tirer des résidus de la fuchsine ces couleurs, et l'acide arsénique, l'acide arsénieux et leurs sels. »

Addition à la page 438. — Tome I.

Synonymie des bleus d'aniline. — Ajouter le nom de BLEU DE PHÉNYLAMINE.

Addition à la page 471.

Nous faisons remarquer que le *bleu de toluidine* préparé par la méthode de M. Hofmann, avait déjà été breveté deux ans avant, par M. Collin, le 16 mai 1862. — Voir tome I, page 462.

ADDITIONS AU TOME II.

Page 1. Ajouter aux divers noms des *jaunes d'aniline*, celui de ANILINE JAUNE donné par M. R. Froehling. (Exposition universelle de 1867, Prusse, classe 44, nº 4.)

Page 23. Ajouter aux divers noms des *violets d'aniline*, celui de DAHLIA PRIMULA donné par R. Froehling, et celui de PARMA NON PAREIL, donné par M. Kalle et Cie. (Exposition universelle de 1867, Prusse, classe 44, nº 6.)

Page 54. VIOLET HOFMANN SOLUBLE. — Procédé de M. F. Duprey. Ce procédé a été exploité pendant quelques années par la maison Clavel, de Bâle. Aujourd'hui il est exploité par une maison de Ludwigshafen-sur-Rhin, où M. Duprey dirige la fabrication des produits dérivés de l'aniline. Le brevet de M. F. Duprey a été pris à la préfecture de Colmar.

Page 279. PHÉNICIENNE ou *brun d'acide phénique*. — Le nom de ROTHINE donné par M. Jules Roth aux couleurs produites par l'action de l'acide azoto-sulfurique sur l'acide phénique aussi bien que sur l'aniline, est indiqué dans le premier certificat d'addition du 4 juillet 1863 au brevet pris par ce chimiste le 29 mai 1863, lequel brevet principal ne fait mention d'aucune dénomination spéciale. Dans le deuxième certificat d'addition du 18 mai 1864, M. J. Roth substitue le nom de *phénicienne* à celui de *rothine*.

Page 387. M. Achille Bulard, plusieurs fois cité dans cet ouvrage, est l'auteur des remarquables études sur les « *Spécimens des procédés chimiques de blanchiment, de teinture, d'impression et d'apprêt* » que montraient la classe 45 et celles qui s'y rapportaient dans les divers groupes de l'Exposition universelle de 1867. (Ces études ont été publiées par le *Moniteur scientifique* du Dr Quesneville. Tome IX, année 1867, livraisons 254, 255, 256, 258, 259, 260 et 261.)

Page 191. L'*acide phénique* est étudié dans Berzélius, sous le nom d'ACIDE PHANOLIQUE (de φανής, qui veut dire *luisant*). Ce nom a été donné par Berzélius. (Voir *Traité de Chimie*, 2e édition française, tome V, p. 658 et suivantes.)

FIN DU TOME SECOND.

TABLE

ANALYTIQUE

DES MATIÈRES

TRAITÉES DANS LE TOME SECOND.

LIVRE SIXIÈME (Suite).

LIVRE SEPTIÈME.

DOCUMENTS THÉORIQUES ET ANALYTIQUES SE RATTACHANT A LA COMPOSITION, LA FORMATION ET L'ANALYSE DES COULEURS D'ANILINE.

LIVRE HUITIÈME.

DE L'ACIDE PHÉNIQUE ET DE SES DÉRIVÉS COLORÉS.

LIVRE NEUVIÈME.

DE LA NAPHTALINE ET DE SES DÉRIVÉS COLORÉS.

ANNEXE AUX LIVRES VI, VIII ET IX.

MATIÈRES COLORANTES EXTRAITES D'AUTRES PRODUITS QUE LE GOUDRON DE GAZ.

LIVRE DIXIÈME.

APPLICATIONS DES COULEURS DÉRIVÉES DES GOUDRONS DE HOUILLE.

APPENDICE (1).

(1) *Remarque importante*. — A partir de la note n° 7, les numéros des notes sont en retard d'*un* dans le courant de l'ouvrage, et en avance d'*un* dans l'Appendice.

Ainsi, il faut lire dans l'ouvrage notes 9, 10, etc., au lieu de notes 8, 9, etc.

FIN DE LA TABLE ANALYTIQUE DU TOME SECOND.

BAR-SUR-SEINE. — IMP. SAILLARD.

